

RENDICONTI

DELLE SEDUTE

DELLA REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

MEMORIE E NOTE

DI SOCI O PRESENTATE DA SOCI

Comunicazioni pervenute all'Accademia sino al 6 agosto 1911.

~~~~~  
Matematica. — *Sopra una proprietà generale delle equazioni integrali ed integro-differenziali.* Nota del Socio VITO VOLTERRA.

1. In alcuni precedenti lavori ebbi più volte occasione di mostrare come da equazioni differenziali ordinarie o a derivate parziali si potesse pervenire a equazioni integro-differenziali con limiti costanti o con limiti variabili, passando dalle soluzioni delle une a quelle delle altre <sup>(1)</sup>. Mi permetto qui di esporre su questo soggetto le considerazioni generali che mi hanno guidato nella trattazione di quei vari casi, ponendo a riscontro il passaggio a equazioni aventi limiti costanti coll'analogo passaggio a equazioni con limiti variabili e la natura diversa delle soluzioni che si trovano nell'uno e nell'altro caso.

2. Abbiansi le quantità finite

$$m_{hk}, n_{hk}, p_{hk}, q_{hk}, \dots \quad (h, k = 1, 2, \dots, g)$$

le quali siano fra loro permutabili, cioè tali che siano verificate le eguaglianze

$$\sum_1^g m_{hl} n_{lk} = \sum_1^g n_{hl} m_{lk},$$

$$\sum_1^g n_{hl} p_{lk} = \sum_1^g p_{hl} n_{lk},$$

$$\sum_1^g p_{hl} m_{lk} = \sum_1^g m_{hl} p_{lk},$$

.....

per tutte le combinazioni due a due delle  $m_{hk}, n_{hk}, p_{hk}, q_{hk}, \dots$

(<sup>1</sup>) *Questioni generali sulle equazioni integrali ed integro-differenziali.* Rend. Acc. dei Lincei, vol. XIX, ser. 5<sup>a</sup>, 1° sem., 20 febbraio 1910, § 8; *Equazioni integro-differenziali con limiti costanti.* Ibid., vol. XX, ser. 5<sup>a</sup>, 1° sem., 22 gennaio 1911.

Scriveremo le espressioni precedenti coi simboli  $(m, n)_{hk} = (n, m)_{hk}$ ,  $(n, p)_{hk} = (p, n)_{hk}$ ,  $(p, m)_{hk} = (m, p)_{hk} \dots$  e analogamente scriveremo  $(m, n, p)_{hk} = ((m, n), p)_{hk}$  e così di seguito. Porremo poi

$$(m, m)_{hk} = (m^2)_{hk}$$

ed in generale, se  $\alpha$  è il numero delle  $m$  contenute nella parentesi, scriveremo

$$(m, m, \dots m)_{hk} = (m^\alpha)_{hk}$$

in modo che il significato della espressione

$$(m^\alpha, n^\beta, p^\gamma, q^\delta, \dots)_{hk},$$

in cui  $\alpha, \beta, \gamma, \delta \dots$  sono numeri interi, resta perfettamente definito.

3. Ciò premesso, siano

$$\begin{aligned} \Sigma_\alpha \Sigma_\beta \Sigma_\gamma \Sigma_\delta \dots a_{\alpha, \beta, \gamma, \delta \dots} z^\alpha u^\beta v^\gamma w^\delta \dots \\ \Sigma_\alpha \Sigma_\beta \Sigma_\gamma \Sigma_\delta \dots b_{\alpha, \beta, \gamma, \delta \dots} z^\alpha u^\beta v^\gamma w^\delta \dots \end{aligned}$$

delle *funzioni intere* qualsiasi delle variabili complesse  $z, u, v, w \dots$  con  $a_{0,0,0,\dots} = b_{0,0,0,\dots} = 0$ . Poniamo

$$\begin{aligned} \frac{\Sigma_\alpha \Sigma_\beta \Sigma_\gamma \Sigma_\delta \dots a_{\alpha, \beta, \gamma, \delta \dots} z^\alpha u^\beta v^\gamma w^\delta \dots}{1 + \Sigma_\alpha \Sigma_\beta \Sigma_\gamma \Sigma_\delta \dots b_{\alpha, \beta, \gamma, \delta \dots} z^\alpha u^\beta v^\gamma w^\delta \dots} = \\ = \Sigma_\alpha \Sigma_\beta \Sigma_\gamma \Sigma_\delta \dots c_{\alpha, \beta, \gamma, \delta \dots} z^\alpha u^\beta v^\gamma w^\delta \dots \end{aligned}$$

Evidentemente, mentre gli sviluppi che compariscono al numeratore ed al denominatore sono validi qualunque siano i valori di  $z, u, v, w \dots$ , l'ultimo sviluppo varrà, in generale, soltanto finchè i moduli di queste variabili saranno inferiori a dati limiti.

Costruiamo poi le funzioni

- (1)  $\Phi_{hk}(z, u, v, w \dots) = \Sigma_\alpha \Sigma_\beta \Sigma_\gamma \Sigma_\delta \dots a_{\alpha, \beta, \gamma, \delta \dots} (m^\alpha n^\beta p^\gamma q^\delta \dots)_{hk} z^\alpha u^\beta v^\gamma w^\delta \dots$
- (2)  $\Psi_{hk}(z, u, v, w \dots) = \Sigma_\alpha \Sigma_\beta \Sigma_\gamma \Sigma_\delta \dots b_{\alpha, \beta, \gamma, \delta \dots} (m^\alpha n^\beta p^\gamma q^\delta \dots)_{hk} z^\alpha u^\beta v^\gamma w^\delta \dots$
- (3)  $F_{hk}(z, u, v, w \dots) = \Sigma_\alpha \Sigma_\beta \Sigma_\gamma \Sigma_\delta \dots c_{\alpha, \beta, \gamma, \delta \dots} (m^\alpha n^\beta p^\gamma q^\delta \dots)_{hk} z^\alpha u^\beta v^\gamma w^\delta \dots$

Avremo i teoremi seguenti:

1°) Le funzioni  $\Phi_{hk}(z, u, v, w \dots)$ ,  $\Psi_{hk}(z, u, v, w \dots)$  sono funzioni intere delle variabili complesse  $z, u, v, w \dots$

2°) La funzione  $F_{hk}(z, u, v, w \dots)$  è il rapporto di due funzioni intere delle variabili  $z, u, v, w \dots$

3°)  $\Phi_{hk}$ ,  $\Psi_{hk}$ ,  $F_{hk}$  sono permutabili colle  $m_{hk}$ ,  $n_{hk}$ ,  $p_{hk}$ ,  $q_{hk} \dots$



Per dimostrare la prima proposizione basta osservare che, scelti arbitrariamente i numeri positivi  $R_1, R_2, R_3, R_4, \dots$ , potremo trovare un numero positivo  $M$  tale che

$$|a_{\alpha, \beta, \gamma, \delta, \dots}| < \frac{M}{R_1^\alpha R_2^\beta R_3^\gamma R_4^\delta \dots}.$$

Siano ora  $m_1, m_2, m_3, m_4, \dots$  rispettivamente i limiti superiori dei valori assoluti delle

$$gm_{hk}, gn_{hk}, gp_{hk}, gq_{hk}, \dots \quad (h, k = 1, 2, \dots, g)$$

sarà

$$|a_{\alpha, \beta, \gamma, \delta, \dots} (m_1^\alpha m_2^\beta m_3^\gamma m_4^\delta \dots)_{hk}| < \frac{M}{\left(\frac{R_1}{m_1}\right)^\alpha \left(\frac{R_2}{m_2}\right)^\beta \left(\frac{R_3}{m_3}\right)^\gamma \left(\frac{R_4}{m_4}\right)^\delta \dots}$$

quindi la serie (1) è convergente finchè

$$|z| < \frac{R_1}{m_1}, |u| < \frac{R_2}{m_2}, |v| < \frac{R_3}{m_3}, |w| < \frac{R_4}{m_4}, \dots$$

e, poichè  $R_1, R_2, R_3, R_4, \dots$  possono scegliersi tanto grandi quanto si vuole, così la serie (1) sarà una funzione intera. Nello stesso modo si dimostra che la serie (2) è pure intera.

Per dimostrare la seconda proposizione si consideri il sistema di equazioni algebriche lineari

$$(A) \quad X_{hk} + \sum_{l=1}^g \Psi_{hl} X_{lk} = \Phi_{hk}. \quad (h, k = 1, 2, \dots, g)$$

Esso evidentemente è soddisfatto se alle incognite  $X_{hk}$  noi sostituiamo le  $F_{hk}$ . Ma se risolviamo il sistema algebrico precedente (A) noi troviamo che le  $X_{hk}$  si esprimono come rapporti di polinomî razionali e interi nelle  $\Phi_{hk}$  e  $\Psi_{hk}$ , quindi come rapporti di funzioni intere nelle  $z, u, v, w, \dots$ . Il denominatore comune di questi rapporti non è identicamente nullo, giacchè esso si riduce eguale all'unità per  $z = u = v = w = \dots = 0$ . La 2ª proposizione è dunque dimostrata.

La terza proposizione risulta immediatamente osservando che le  $\Phi_{hk}, \Psi_{hk}, F_{hk}$  sono serie i cui termini sono permutabili colle  $m_{hk}, n_{hk}, p_{hk}, q_{hk}, \dots$

4. Seguendo il concetto fondamentale che ho posto a base di tutti gli studi sulle equazioni integrali ed integro-differenziali, si ha che facendo crescere indefinitamente il numero  $g$ , mentre  $m_1, m_2, m_3, m_4, \dots$  si mantengono finiti, si passa facilmente dalle quantità  $m_{hk}, n_{hk}, p_{hk}, q_{hk}, \dots$  alle funzioni finite e continue permutabili di *seconda specie* <sup>(1)</sup>  $S_1(x, y), S_2(x, y), S_3(x, y), S_4(x, y), \dots$  tali cioè che

$$\begin{aligned} \ddot{S}_i \ddot{S}_h(x, y) &= \ddot{S}_h \ddot{S}_i(x, y) = \int_0^1 S_i(x, \xi) S_h(\xi, y) d\xi = \\ &= \int_0^1 S_h(x, \xi) S_i(\xi, y) d\xi \end{aligned}$$

<sup>(1)</sup> *Questioni generali sulle equazioni integrali ed integro-differenziali*, precedentemente citata, § 8.

e nel caso limite i teoremi del § precedente conducono alle seguenti proposizioni:

1°) *Le funzioni*

$$\Phi(z, u, v, w, \dots | x, y) = \Sigma_{\alpha} \Sigma_{\beta} \Sigma_{\gamma} \Sigma_{\delta} \dots a_{\alpha, \beta, \gamma, \delta} \dots \ddot{S}_1^{\alpha} \ddot{S}_2^{\beta} \ddot{S}_3^{\gamma} \ddot{S}_4^{\delta} \dots z^{\alpha} u^{\beta} v^{\gamma} w^{\delta} \dots$$

$$\Psi(z, u, v, w, \dots | x, y) = \Sigma_{\alpha} \Sigma_{\beta} \Sigma_{\gamma} \Sigma_{\delta} \dots b_{\alpha, \beta, \gamma, \delta} \dots \ddot{S}_1^{\alpha} \ddot{S}_2^{\beta} \ddot{S}_3^{\gamma} \ddot{S}_4^{\delta} \dots z^{\alpha} u^{\beta} v^{\gamma} w^{\delta} \dots$$

sono funzioni intere delle variabili complesse  $z, u, v, w, \dots$

2°) *La funzione*

$$F(z, u, v, w, \dots | x, y) = \Sigma_{\alpha} \Sigma_{\beta} \Sigma_{\gamma} \Sigma_{\delta} \dots c_{\alpha, \beta, \gamma, \delta} \dots \ddot{S}_1^{\alpha} \ddot{S}_2^{\beta} \ddot{S}_3^{\gamma} \ddot{S}_4^{\delta} \dots z^{\alpha} u^{\beta} v^{\gamma} w^{\delta} \dots$$

è il rapporto di due funzioni intere di  $z, u, v, w, \dots$

3°) *Le*

$$\Phi(z, u, v, w, \dots | x, y), \Psi(z, u, v, w, \dots | x, y), F(z, u, v, w, \dots | x, y),$$

considerate come funzioni di  $x, y$ , sono funzioni permutabili di 2<sup>a</sup> specie colle  $S_1(x, y), S_2(x, y), S_3(x, y), S_4(x, y) \dots$

Finalmente la funzione  $F(z, u, v, w, \dots | x, y)$  potrà ottenersi risolvendo l'equazione integrale

$$\begin{aligned} & F(z, u, v, w, \dots | x, y) + \\ (A') \quad & + \int_0^1 \Psi(z, u, v, w, \dots | x, \xi) F(z, u, v, w, \dots | \xi, y) d\xi = \\ & = \Phi(z, u, v, w, \dots | x, y). \end{aligned}$$

5. Supponiamo ora di avere un sistema di equazioni algebriche o differenziali di un ordine qualsiasi

$$\begin{aligned} & g_s \left( z, z_1, z_2, \dots, u, u_1, u_2, \dots, v, v_1, v_2, \dots, w, w_1, w_2, \dots, \mathcal{F}_1, \mathcal{F}_2, \dots, \dots \right. \\ (4) \quad & \left. \dots \frac{\partial^{\lambda + \lambda_1 + \dots + \lambda_r + \mu_1} \mathcal{F}_h}{\partial z^{\lambda} \partial z^{\lambda_1} \dots \partial u^{\mu} \partial u^{\mu_1} \dots} \dots \right) = 0 \\ & (s = 1, 2, \dots, r), \end{aligned}$$

ove  $z, z_1, z_2, \dots, u, u_1, u_2, \dots$  figurano come variabili indipendenti di derivazione,  $v, v_1, v_2, \dots, w, w_1, w_2, \dots$  come parametri  $\mathcal{F}_1, \mathcal{F}_2, \dots$  come funzioni incognite e supponiamo, per semplicità, che i primi membri siano polinomi razionali e interi delle diverse quantità che vi entrano.

Ammettiamo che esistano delle soluzioni  $\mathcal{F}_1, \mathcal{F}_2, \dots$  che si annullino nel punto  $z = u = v = w = \dots = 0$ , regolari nell'intorno in questo punto e che siano esprimibili mediante rapporti di funzioni intere delle variabili indipendenti  $z, u, \dots$  e dei parametri  $v, w, \dots$ , mentre le altre variabili e

gli altri parametri  $z_1, z_2, \dots, u_1, u_2, \dots, v_1, v_2, \dots, w_1, w_2, \dots$  variano entro campi determinati.

Tali soluzioni potranno scriversi

$$\begin{aligned} \mathcal{F}_s &= \frac{\sum_{\alpha} \sum_{\beta} \sum_{\gamma} \sum_{\delta} \dots a_{\alpha, \beta, \gamma, \delta \dots}^{(s)} z^{\alpha} u^{\beta} v^{\gamma} w^{\delta} \dots}{1 + \sum_{\alpha} \sum_{\beta} \sum_{\gamma} \sum_{\delta} \dots b_{\alpha, \beta, \gamma, \delta \dots}^{(s)} z^{\alpha} u^{\beta} v^{\gamma} w^{\delta} \dots} = \\ &= \sum_{\alpha} \sum_{\beta} \sum_{\gamma} \sum_{\delta} \dots c_{\alpha, \beta, \gamma, \delta \dots}^{(s)} z^{\alpha} u^{\beta} v^{\gamma} w^{\delta} \dots, \end{aligned}$$

ove l'ultimo sviluppo sarà, in generale, valido finchè i moduli di  $z, u, v, w, \dots$  saranno inferiori a dati limiti, mentre gli sviluppi del numeratore e denominatore denotano funzioni intere.

Se prendiamo le espressioni

$$f_s = \sum_{\alpha} \sum_{\beta} \sum_{\gamma} \sum_{\delta} \dots c_{\alpha, \beta, \gamma, \delta \dots}^{(s)} (z\xi_1)^{\alpha} (u\xi_2)^{\beta} (v\xi_3)^{\gamma} (w\xi_4)^{\delta} \dots,$$

in cui  $\xi_1, \xi_2, \xi_3, \xi_4, \dots$  sono parametri costanti diversi o eguali fra loro, esse verificheranno delle relazioni che si dedurranno immediatamente dalle (4) e potranno ridursi a forma razionale e intera che scriveremo

$$G_s \left( z, z_1, \dots, u, u_1, \dots, v, v_1, \dots, w, w_1, \dots, \bar{f}_1, \bar{f}_2, \dots \right. \\ \left. \dots \frac{\partial^{\lambda+\lambda_1+\dots+\mu+\mu_1+\dots} \bar{f}_h}{\partial z^{\lambda} \partial z_1^{\lambda_1} \dots \partial u^{\mu} \partial u_1^{\mu_1}} \dots, \xi_1, \xi_2, \xi_3, \dots \right) = 0.$$

Ciò premesso costruiamo le funzioni

$$\begin{aligned} F_s(z, \dots, u, \dots, | x, y) = \\ = \sum_{\alpha} \sum_{\beta} \sum_{\gamma} \sum_{\delta} \dots c_{\alpha, \beta, \gamma, \delta \dots}^{(s)} z^{\alpha} u^{\beta} v^{\gamma} w^{\delta} \dots \check{S}_1^{\alpha} \check{S}_2^{\beta} \check{S}_3^{\gamma} \check{S}_4^{\delta} \dots \end{aligned}$$

ove  $S_1, S_2, S_3, S_4 \dots$  sono funzioni permutabili di seconda specie. Esse saranno, in virtù delle precedenti proposizioni, rapporti di funzioni intere delle  $z, u, v, w, \dots$  e verificheranno le relazioni

$$G_s \left( z, z_1, \dots, u, u_1, \dots, v, v_1, \dots, w, w_1, \dots, \ddot{F}_1, \ddot{F}_2 \dots \right. \\ \left. \dots \frac{\partial^{\lambda+\lambda_1+\dots+\mu+\mu_1+\dots} \ddot{F}_h}{\partial z^{\lambda} \partial z_1^{\lambda_1} \dots \partial u^{\mu} \partial u_1^{\mu_1}} \dots, \ddot{S}_1, \ddot{S}_2, \ddot{S}_3 \dots \right) = 0,$$

ove il doppio punto situato sopra alle  $S_1, S_2, S_3, S_4, \dots, F_1, F_2, \dots$  e alle loro derivate denota che i simboli di operazioni di potenza e moltiplicazione



ad esse applicate, che figurano nelle espressioni delle  $G_s$ , vanno interpretati come operazioni di composizione.

Se inizialmente la condizione che le  $\mathcal{F}_s$  si annullino per  $z = u = v = w = \dots = 0$  non fosse soddisfatta, basterebbe moltiplicare le  $\mathcal{F}_s$  per dei parametri per ottenerla verificata.

Analogamente, se nel punto  $z = u = v = w = \dots = 0$  qualche denominatore delle  $\mathcal{F}_s$  si annullasse, basterebbe fare un cambiamento di variabili  $z' = z - a_1$ ,  $u' = u - a_2$ ,  $v' = v - a_3$ ,  $w' = w - a_4, \dots$  perchè nell'intorno del punto  $z' = u' = v' = w' = \dots = 0$  le  $\mathcal{F}_s$  fossero regolari.

6. Noi possiamo quindi enunciare la proposizione generale seguente:

AD OGNI PROBLEMA ALGEBRICO O DIFFERENZIALE, LA CUI SOLUZIONE CONDUCE A FUNZIONI ESPRIMIBILI COME RAPPORTI DI FUNZIONI INTERE DI UN CERTO NUMERO DI VARIABILI, CORRISPONDE UN PROBLEMA INTEGRALE O INTEGRO-DIFFERENZIALE LA CUI SOLUZIONE È PURE ESPRIMIBILE MEDIANTE RAPPORTI DI FUNZIONI INTERE DELLE STESSE VARIABILI.

I due problemi possono dirsi CORRELATIVI e DALLA SOLUZIONE DELL'UNO SI PUÒ PASSARE A QUELLA DELL'ALTRO.

La generalità di questa proposizione è facile a riconoscersi. Per persuadersene basta pensare alla vasta serie di problemi (come quelli che s'incontrano nella teoria delle funzioni ellittiche, abeliane ecc.) che conducono a funzioni espresse come rapporti di funzioni intere.

Noi abbiamo accennato già in precedenti Memorie a due esempi: uno il quale porta ad una nuova classe di trascendenti meromorfe che comprende le funzioni ellittiche <sup>(1)</sup>, l'altra alla determinazione della soluzione fondamentale di una equazione integro-differenziale a limiti costanti ottenuta come estensione della equazione di Laplace <sup>(2)</sup>.

Nel primo esempio si partiva da un sistema di equazioni differenziali ordinarie le cui soluzioni (funzioni ellittiche) erano rapporti di funzioni intere della variabile indipendente.

Nel secondo esempio si partiva da una equazione alle derivate parziali e si considerava la soluzione come rapporto di due funzioni intere di un certo numero di parametri.

È facile riconoscere quale posizione assume il problema della risoluzione delle equazioni integrali lineari nel campo generale di questioni abbracciato dalla proposizione del § precedente. Esso rappresenta il caso più elementare che possa presentarsi, ossia esso è il *correlativo* del problema della risoluzione di una equazione algebrica di 1° grado, il quale evidente-

<sup>(1)</sup> *Questioni generali sulle equazioni integrali ed integro-differenziali*, precedentemente citata, § 8.

<sup>(2)</sup> *Equazioni integro-differenziali con limiti costanti*, prec. citata.

mente conduce ad una funzione *meromorfa* dei suoi coefficienti. Infatti se abbiamo l'equazione

$$(5) \quad (v + v_1) \mathcal{F} = w$$

la soluzione sarà

$$\mathcal{F} = \frac{w}{v + v_1}$$

e supponendo  $v_1 \geq 0$  il problema correlativo sarà

$$v_1 F(x, y) + v \int_0^1 F(x, \xi) S_1(\xi, y) d\xi = w S_2(x, y)$$

ove  $S_1$  e  $S_2$  sono funzioni permutabili di seconda specie <sup>(1)</sup>.

Si rifletta ora a tutto l'insieme dei problemi i quali conducono a soluzioni rapporti di funzioni intere in confronto al problema (5) e si avrà il grado di generalità delle questioni integrali e integro-differenziali che scaturiscono dalla proposizione generale del § precedente in confronto al problema delle equazioni integrali lineari.

7. Ritorniamo alla considerazione delle quantità

$$m_{hk}, n_{hk}, p_{hk}, q_{hk}, \dots$$

e supponiamo ora

$$k > h$$

e alla permutabilità intesa nel senso esaminato nel § 1 sostituiamo l'altra condizione

$$(6) \quad \sum_{h+1}^{k-1} m_{hi} n_{ik} = \sum_{h+1}^{k-1} n_{hi} m_{ik},$$

e le analoghe per tutte le combinazioni due a due delle  $m_{hk}, n_{hk}, p_{hk}, q_{hk}, \dots$

Per denotare le espressioni (6) faremo uso dei simboli

$$[m, n]_{hk} = [n, m]_{hk},$$

ossia sostituiremo alle parentesi tonde del § 1 le parentesi quadre. Scriveremo

$$[[m, n], p]_{hk} = [m, n, p]_{hk},$$

$$[m, m]_{hk} = [m^2]_{hk},$$

e così di seguito.

<sup>(1)</sup> Il caso in cui  $S_2$  e  $F$  sono indipendenti da  $x$  segue immediatamente dalla risoluzione dell'equazione precedente, come è ben noto.



Se ora noi costruiamo le funzioni

$$\begin{aligned}\varphi_{hk}(z, u, v, w, \dots) &= \Sigma_{\alpha} \Sigma_{\beta} \Sigma_{\gamma} \Sigma_{\delta} \dots a_{\alpha, \beta, \gamma, \delta, \dots} [m^{\alpha} n^{\beta} p^{\gamma} q^{\delta} \dots]_{hk} z^{\alpha} u^{\beta} v^{\gamma} w^{\delta} \dots \\ \psi_{hk}(z, u, v, w, \dots) &= \Sigma_{\alpha} \Sigma_{\beta} \Sigma_{\gamma} \Sigma_{\delta} \dots b_{\alpha, \beta, \gamma, \delta, \dots} [m^{\alpha} n^{\beta} p^{\gamma} q^{\delta} \dots]_{hk} z^{\alpha} u^{\beta} v^{\gamma} w^{\delta} \dots \\ f_{hk}(z, u, v, w, \dots) &= \Sigma_{\alpha} \Sigma_{\beta} \Sigma_{\gamma} \Sigma_{\delta} \dots c_{\alpha, \beta, \gamma, \delta, \dots} [m^{\alpha} n^{\beta} p^{\gamma} q^{\delta} \dots]_{hk} z^{\alpha} u^{\beta} v^{\gamma} w^{\delta} \dots\end{aligned}$$

avremo che esse saranno funzioni intere di  $z, u, v, w, \dots$  e saranno permutabili, nel senso ora considerato, con  $m_{hk}, n_{hk}, p_{hk}, q_{hk}, \dots$

Che  $\varphi_{hk}$  e  $\psi_{hk}$  siano funzioni intere è ovvio. Che lo sia anche  $f_{hk}$  si dimostra osservando che le equazioni

$$(B) \quad x_{hk} + \sum_{h+1}^{k-1} \psi_{hi} x_{ik} = \varphi_{hk}$$

sono soddisfatte prendendo  $x_{hk} = f_{hk}$  e che risolvendo le (B) rispetto alle  $x_{hk}$  si esprimono queste quantità mediante polinomi razionali ed interi nelle  $\varphi_{hk}$  e  $\psi_{hk}$ .

8. Nel caso adesso contemplato, con un passaggio al limite analogo a quello a cui abbiamo accennato nel § 4, si passa dalle quantità  $m_{hk}, n_{hk}, p_{hk}, q_{hk}, \dots$  alle funzioni finite e continue permutabili di 1<sup>a</sup> specie<sup>(1)</sup>  $s_1(x, y), s_2(x, y), s_3(x, y), s_4(x, y), \dots$ , cioè tali che

$$\int_x^y s_i(x, \xi) s_h(\xi, y) d\xi = \int_x^y s_h(x, \xi) s_i(\xi, y) d\xi,$$

e la proposizione del § precedente nel caso limite diviene:

*Le funzioni*

$$\begin{aligned}\varphi(z, u, v, w, \dots | x, y) &= \Sigma_{\alpha} \Sigma_{\beta} \Sigma_{\gamma} \Sigma_{\delta} \dots a_{\alpha, \beta, \gamma, \delta, \dots} s_1^{\alpha} s_2^{\beta} s_3^{\gamma} s_4^{\delta} \dots z^{\alpha} u^{\beta} v^{\gamma} w^{\delta} \dots \\ \psi(z, u, v, w, \dots | x, y) &= \Sigma_{\alpha} \Sigma_{\beta} \Sigma_{\gamma} \Sigma_{\delta} \dots b_{\alpha, \beta, \gamma, \delta, \dots} s_1^{\alpha} s_2^{\beta} s_3^{\gamma} s_4^{\delta} \dots z^{\alpha} u^{\beta} v^{\gamma} w^{\delta} \dots \\ f(z, u, v, w, \dots | x, y) &= \Sigma_{\alpha} \Sigma_{\beta} \Sigma_{\gamma} \Sigma_{\delta} \dots c_{\alpha, \beta, \gamma, \delta, \dots} s_1^{\alpha} s_2^{\beta} s_3^{\gamma} s_4^{\delta} \dots z^{\alpha} u^{\beta} v^{\gamma} w^{\delta} \dots\end{aligned}$$

(in cui i simboli di potenza e di moltiplicazione applicate alle  $s_1, s_2, s_3, s_4, \dots$  denotano operazioni di composizione di 1<sup>a</sup> specie) sono funzioni intere delle variabili complesse  $z, u, v, w, \dots$  e, considerate come funzioni di  $x, y$ , sono funzioni permutabili di 1<sup>a</sup> specie colle  $s_1(x, y), s_2(x, y), s_3(x, y), s_4(x, y), \dots$

<sup>(1)</sup> Questioni generali sulle equazioni integrali ed integro-differenziali, precedentemente citata, § 1.



Inoltre la funzione  $f(z, u, v, w, \dots | x, y)$  potrà ottenersi risolvendo l'equazione integrale

$$(B') \quad \begin{aligned} & f(z, u, v, w, \dots | x, y) + \\ & + \int_x^y \psi(z, u, v, w, \dots | x, \xi) f(z, u, v, w, \dots | \xi, y) d\xi = \\ & = \varphi(z, u, v, w, \dots | x, y). \end{aligned}$$

9. Riprendiamo le equazioni (4) e costruiamo le funzioni

$$f_s(z \dots u \dots | x, y) = \Sigma_\alpha \Sigma_\beta \Sigma_\gamma \Sigma_\delta \dots c_{\alpha, \beta, \gamma, \delta \dots}^{(s)} z^\alpha u^\beta v^\gamma w^\delta \dots s_1^\alpha s_2^\beta s_3^\gamma s_4^\delta \dots,$$

ove le operazioni applicate alle  $s_1, s_2, s_3, s_4, \dots$  debbono intendersi operazioni di composizione di 1<sup>a</sup> specie. Esse saranno funzioni intere delle  $z, u, v, w, \dots$  e verificheranno le relazioni

$$G_s \left( z, z_1, \dots, u, u_1, \dots, v, v_1, \dots, w, w_1, \dots, \dot{f}_1, \dot{f}_2, \dots \right. \\ \left. \dots \frac{\partial^{\lambda+\lambda_1+\dots+\mu+\mu_1+\dots} \dot{f}_n}{\partial z^\lambda \partial z_1^{\lambda_1} \dots \partial u^\mu \partial u_1^{\mu_1} \dots} \dots \dot{s}_1, \dot{s}_2, \dot{s}_3 \dots \right) = 0,$$

ove il punto segnato sopra alle  $s_1, s_2, s_3, s_4, \dots, f_1, f_2, \dots$  e alle loro derivate denota che i simboli delle operazioni di potenza e moltiplicazione da applicarsi a queste funzioni nelle espressioni  $G_s$  significano operazioni di composizione di 1<sup>a</sup> specie.

10. Il teorema del § 6 può quindi essere completato nella maniera seguente:

AD OGNI PROBLEMA ALGEBRICO O DIFFERENZIALE, LA CUI SOLUZIONE CONDUCE A FUNZIONI ESPRIMIBILI COME RAPPORTI DI FUNZIONI INTERE DI UN CERTO NUMERO DI VARIABILI, CORRISPONDE (OLTRE AL PROBLEMA CORRELATIVO GIÀ CONSIDERATO NEL § 6) UN SECONDO PROBLEMA CORRELATIVO INTEGRALE O INTEGRO-DIFFERENZIALE LA CUI SOLUZIONE È DATA DA FUNZIONI INTERE DELLE STESSE VARIABILI.

Anche per questo nuovo problema correlativo LA SOLUZIONE PUÒ RICAVARSI DA QUELLA DEL PROBLEMA PRIMITIVO.

Le relazioni che passano fra il problema primitivo (problema algebrico o differenziale) e i due problemi correlativi risultano ben chiare da tutto l'insieme della teoria che abbiamo svolta.

L'ultima proposizione, riguardante l'esistenza del 2° problema correlativo le cui soluzioni sono funzioni intere, si può considerare come dipendente da un teorema generale che ho dato nella mia Nota: *Questioni generali*

sulle equazioni integrali ed integro-differenziali <sup>(1)</sup> e sotto questo aspetto essa può essere estesa, giacchè si può togliere la restrizione che il problema primitivo dia soluzioni che siano rapporti di funzioni intere, ma basta che esse siano funzioni regolari nell'intorno del punto  $z = u = v = w = \dots = 0$ .

Però, per lo scopo che avevamo in vista, di mettere in raffronto il passaggio a equazioni integrali o integro-differenziali con limiti costanti con quello a equazioni integrali o integro-differenziali con limiti variabili, e di considerare in un unico insieme i tre problemi: quello primitivo ed i due correlativi, conveniva procedere come abbiamo qui fatto.

11. Nel § 6 abbiamo accennato che le funzioni ellittiche, in virtù del 1° problema correlativo conducono ad una nuova classe di trascendenti meromorfe. In virtù del 2° problema correlativo esse conducono anche ad una nuova classe di trascendenti olomorfe. Di ambedue abbiamo brevemente parlato nella Nota precedentemente citata <sup>(2)</sup> e così dei corrispondenti *teoremi di addizione integrale* a cui esse soddisfano.

Come è stato detto nel § 6, mediante il primo problema correlativo, si passa da una equazione differenziale del tipo di Laplace ad una equazione integro-differenziale a limiti costanti di cui si può calcolare la soluzione fondamentale. Per mezzo del 2° problema correlativo si può ottenere la soluzione fondamentale di una equazione analoga integro-differenziale a limiti variabili.

Ma qui torna in acconcio osservare che, mentre pel passaggio al 1° problema correlativo, conviene partire da una equazione del tipo di Laplace con un numero pari di variabili maggiore di due, onde poter operare sopra una soluzione esprimibile come rapporto di funzioni intere, tale restrizione non è più necessaria nell'altro caso in virtù di quanto è stato osservato alla fine del § precedente (Si cfr. la Nota: *Osservazioni sopra le equazioni integro-differenziali ed integrali*) <sup>(3)</sup>.

Tralascieremo in questa Nota di parlare della estensione delle considerazioni svolte al caso di composizioni relative ad integrali multipli, di cui un breve cenno fu dato nella Nota suddetta <sup>(4)</sup>, e delle varie applicazioni delle considerazioni stesse. Ci basti ricordare l'impiego del 2° problema correlativo per la soluzione dei problemi naturali di carattere ereditario.

<sup>(1)</sup> § 6.

<sup>(2)</sup> §§ 6, 8.

<sup>(3)</sup> Rend. Acc. dei Lincei, vol. XIX, serie 5ª, 1° sem., 3 aprile 1910.

<sup>(4)</sup> § 5.

**Meccanica.** — *Sulle deformazioni finite dei solidi elastici isotropi.* Nota II del Corrispondente E. ALMANZI.

1. Le formule stabilite nella Nota precedente

$$(1) \quad \tau_1 = \frac{1}{(1+a_2)(1+a_3)} \frac{\partial \varphi}{\partial a_1}, \text{ ecc. ,}$$

che, supposta nota la funzione  $\varphi(a_1, a_2, a_3)$ , esprimono le tre tensioni principali mediante gli allungamenti principali  $a_1, a_2, a_3$ , permettono di fare qualche considerazione sul valore numerico di una delle costanti d'isotropia: ciò che sarà oggetto della prima parte di questa Nota (§§ 1-3).

Nella teoria ordinaria si hanno le formule

$$(2) \quad \tau_1 = A \{a_1 + k(a_2 + a_3)\}, \text{ ecc.},$$

ove  $A$  è una costante positiva,  $k$  una costante compresa fra  $-\frac{1}{2}$  ed  $1$ ; le quali formule valgono, d'altronde, non per le sole direzioni principali, ma per qualunque terna di direzioni ortogonali, se  $a_1, a_2, a_3$  rappresentano gli allungamenti, e  $\tau_1, \tau_2, \tau_3$  le tensioni normali relative a quelle direzioni. La costante

$$\lambda = \frac{k}{k+1},$$

è il *rapporto di Poisson*. Come è noto, l'ipotesi che le forze elastiche siano forze *centrali* conduce ad attribuire a  $\lambda$  il valore  $\frac{1}{4}$ , mentre dall'esperienza non risulta che  $\lambda$  abbia precisamente questo valore: per molti corpi esso è anzi più vicino ad  $\frac{1}{3}$  che ad  $\frac{1}{4}$ .

Vediamo se è possibile che le formule (2) siano, almeno per le tre direzioni principali, *esattamente* verificate, vale a dire che esse coincidano colle (1). Dovrà essere:

$$\frac{1}{(1+a_2)(1+a_3)} \frac{\partial \varphi}{\partial a_1} = A \{a_1 + k(a_2 + a_3)\}, \text{ ecc.};$$

ossia:

$$\frac{\partial \varphi}{\partial a_1} = A(1+a_2)(1+a_3) \{a_1 + k(a_2 + a_3)\}, \text{ ecc.}$$



Scriviamo, in luogo di  $k$ ,  $\frac{1}{2} + (k - \frac{1}{2})$ . Avremo, scindendo in due parti i secondi membri:

$$\frac{\partial \varphi}{\partial a_1} = A(1 + a_2)(1 + a_3) \left\{ a_1 + \frac{1}{2}(a_2 + a_3) \right\} + \\ + A(k - \frac{1}{2})(1 + a_2)(1 + a_3)(a_2 + a_3), \text{ ecc.}$$

I primi termini nei secondi membri di queste equazioni, sono le derivate, rispetto ad  $a_1, a_2, a_3$ , della funzione:

$$\varphi_0 = \frac{A}{2} \{ (1 + a_1)(1 + a_2)(1 + a_3)(a_1 + a_2 + a_3 - 1) + 1 \};$$

onde ponendo:

$$(3) \quad \begin{cases} \varphi_1 = (1 + a_2)(1 + a_3)(a_2 + a_3), & \varphi_2 = (1 + a_3)(1 + a_1)(a_3 + a_1) \\ \varphi_3 = (1 + a_1)(1 + a_2)(a_1 + a_2), \end{cases}$$

sarà:

$$\frac{\partial \varphi}{\partial a_1} = \frac{\partial \varphi_0}{\partial a_1} + A(k - \frac{1}{2}) \varphi_1, \quad \frac{\partial \varphi}{\partial a_2} = \frac{\partial \varphi_0}{\partial a_2} + A(k - \frac{1}{2}) \varphi_2,$$

$$\frac{\partial \varphi}{\partial a_3} = \frac{\partial \varphi_0}{\partial a_3} + A(k - \frac{1}{2}) \varphi_3.$$

Poichè  $\varphi_1, \varphi_2, \varphi_3$  non sono le derivate di una stessa funzione rispetto ad  $a_1, a_2, a_3$  (non essendo  $\frac{\partial \varphi_2}{\partial a_3} = \frac{\partial \varphi_3}{\partial a_2}$ , ecc.), affinchè le equazioni precedenti (supposto  $A$  diverso da zero) risultino verificate, dovrà essere  $k = \frac{1}{2}$ ; e perciò:

$$\lambda = \frac{1}{3}.$$

*È questo l'unico valore che può avere il rapporto di Poisson, dato che sussistano le formule (2).*

Il potenziale di elasticità sarà la funzione  $\varphi_0$ : funzione nulla per  $a_1 = a_2 = a_3 = 0$ , e positiva, come si può facilmente riconoscere, se tale è la costante  $A$ , per tutti i valori di  $a_1, a_2, a_3$  diversi da zero e maggiori di  $-1$ .

2. Il teorema dimostrato può esser compreso in un altro più generale. Poniamo:

$$(4) \quad h^2 = a_1^2 + a_2^2 + a_3^2,$$

intendendo che  $h$  rappresenti il valore positivo del radicale. E sia

$$(5) \quad \begin{cases} \tau_1 = A \{a_1 + k(a_2 + a_3) + h^2 f_1\}, \\ \tau_2 = A \{a_2 + k(a_3 + a_1) + h^2 f_2\}, \\ \tau_3 = A \{a_3 + k(a_1 + a_2) + h^2 f_3\}, \end{cases}$$

ove  $A$  e  $k$  rappresentano ancora due costanti (la prima diversa da zero); ed  $f_1, f_2, f_3$  delle funzioni di  $a_1, a_2, a_3$  i cui valori assoluti ammettano un limite superiore finito. Per i valori di  $a_1, a_2, a_3$  pei quali  $h$  non supera un determinato valore  $h_0$ , sia  $f_0$  il limite superiore dei valori assoluti delle tre funzioni.

Dovrà essere, per le formole (1) e (5):

$$\frac{\partial \varphi}{\partial a_1} = A(1 + a_2)(1 + a_3) \{a_1 + k(a_2 + a_3) + h^2 f_1\}, \text{ ecc.};$$

ovvero, conservando le notazioni precedenti:

$$\frac{\partial \varphi}{\partial a_1} = \frac{\partial \varphi_0}{\partial a_1} + A(k - \frac{1}{2}) \varphi_1 + A(1 + a_2)(1 + a_3) h^2 f_1, \text{ ecc.}$$

Consideriamo  $a_1, a_2, a_3$  come coordinate cartesiane dei punti dello spazio rispetto ad un sistema di assi ortogonali; e prendiamo entro la sfera  $h = h_0$  una linea chiusa  $s$ . Sommando le equazioni precedenti moltiplicate per  $da_1, da_2, da_3$ , e integrando lungo  $s$  avremo:

$$\begin{aligned} \int_s \frac{\partial \varphi}{\partial a_1} da_1 &= \int_s \frac{\partial \varphi_0}{\partial a_1} da_1 + A(k - 1) \int_s \Sigma \varphi_1 da_1 + \\ &+ A \int_s \Sigma (1 + a_2)(1 + a_3) h^2 f_1 da_1. \end{aligned}$$

Ma essendo  $s$ , per ipotesi, una linea chiusa, e tanto  $\varphi$  che  $\varphi_0$  funzioni monodrome, i due primi integrali saranno nulli. Se dunque poniamo

$$P = \int_s \Sigma \varphi_1 da_1, \quad Q = \int_s \Sigma (1 + a_2)(1 + a_3) h^2 f_1 da_1,$$

si avrà, tolto il fattore  $A, (k - \frac{1}{2})P + Q = 0$ , da cui:

$$k - \frac{1}{2} = -\frac{Q}{P}.$$

Notiamo che non essendo  $\Sigma \varphi_1 da_1$  un differenziale esatto (§ 1), per una linea chiusa  $s$   $P$ , in generale, sarà diverso da zero.

Avremo pure

$$|k - \frac{1}{2}| = \frac{|Q|}{|P|}.$$

Ma

$$|Q| \leq \int_0^s \Sigma (1 + a_2) (1 + a_3) h^2 |da_1|,$$

giacchè  $f_0$  è il limite superiore dei valori assoluti di  $f_1, f_2, f_3$  entro la sfera  $h = h_0$ , ed  $h^2, 1 + a, 1 + a_3$  sono quantità sempre positive o nulle. Quindi, ponendo

$$(6) \quad p = \frac{\int_s \Sigma (1 + a_2) (1 + a_3) h^2 |da_1|}{\left| \int_s \Sigma \varphi_1 da_1 \right|},$$

avremo:

$$|k - \frac{1}{2}| \leq p f_0.$$

Per ogni linea chiusa  $s$  a cui corrisponda un valore di  $P$  diverso da zero, la formula (6) fornisce un valore di  $p$  (le funzioni  $\varphi_1, \varphi_2, \varphi_3, h^2$  son date dalle formule (3) e (4)). Se per esempio si assume come linea  $s$  il contorno di un quadrato situato sul piano  $a_3 = 0$ , di cui due vertici opposti siano l'origine e un altro punto della retta  $a_1 + a_2 = 0$ , si troverà  $p = \frac{5}{3}$ . Dovrà essere pertanto:

$$|k - \frac{1}{2}| \leq \frac{5}{3} f_0.$$

Se, in particolare, col tendere di  $h$  a zero,  $f_1, f_2$  ed  $f_3$  tendono a zero, in modo che prendendo  $h_0$  abbastanza piccolo, entro la sfera  $h = h_0$  il limite superiore dei loro valori assoluti sia piccolo ad arbitrio, dovrà essere  $k = \frac{1}{2}$ , come nel caso, precedentemente esaminato, che  $f_1, f_2, f_3$  siano identicamente nulle.

3. Le cose dette richiamano l'attenzione sopra un valore particolare del rapporto di Poisson (seguitando così a chiamare la costante  $\lambda = \frac{k}{k-1}$  anche quando le funzioni  $f_1, f_2, f_3$  sono diverse da zero): il valore  $\frac{1}{3}$ ; al quale dovrà tanto più avvicinarsi quello di  $\lambda$ , quanto più le espressioni delle tensioni principali si avvicinano (anche solo per deformazioni piccolissime, ossia per valori piccolissimi di  $h$ ) a funzioni lineari degli allungamenti.

Si è naturalmente indotti a mettere in relazione queste deduzioni teoriche col fatto sperimentale a cui ho già accennato, che cioè, effettivamente, per molti corpi il valore di  $\lambda$  differisce poco da  $\frac{1}{3}$ ; e che ne differisce pochissimo per alcuni (come il ferro) pei quali le formule (2) sembrano verificate



con maggiore approssimazione. È presumibile che questa coincidenza non sia puramente casuale; sebbene una vera e propria conferma sperimentale del teorema dimostrato, almeno per i corpi poco deformabili, come i metalli, sia difficile ad ottenersi. Giacchè può accadere che  $f_0$ , per qualunque valore di  $h_0$ , si mantenga abbastanza grande da permettere alla costante  $k$  di differire notevolmente da  $\frac{1}{2}$ ; ma che al tempo stesso i termini  $h^2 f_1$ , ecc., a causa del fattore  $h^2$ , siano sempre così piccoli che la loro esistenza non venga rivelata, in modo sicuro, dall'osservazione diretta: nel qual caso il teorema, che pur deve sussistere se sono verificate le ipotesi da cui siamo partiti, apparirebbe in contraddizione coll'esperienza.

\* \* \*

4. Sono state eseguite numerose esperienze collo scopo di determinare l'allungamento, positivo o negativo, e la corrispondente contrazione (o dilatazione) laterale, che subisce un solido cilindrico, di dato materiale, sotto l'azione di tensioni applicate alle basi, e dirette secondo l'asse del solido.

Noi ci possiamo proporre di specializzare la funzione  $\varphi$  in modo che le formule (1) vengano a trovarsi in perfetto accordo coi risultati di questa particolare categoria d'esperienze. Ciò può esser fatto in infiniti modi: io mi limiterò ad indicare una espressione di  $\varphi$  che si presenta come un'immediata generalizzazione di quella che è assegnata al potenziale nella teoria delle deformazioni infinitesime.

Resterà poi da vedere se le formule così ottenute siano in accordo anche coi risultati d'altre esperienze, oltre quelle relative alla trazione e compressione dei cilindri: risultati di cui, se occorre, si potrà tener conto aggiungendo al potenziale, e quindi alle tensioni, dei termini di correzione.

5. Diciamo  $\sigma_0$  la sezione del cilindro allo stato naturale;  $F$  la forza da cui esso è sollecitato, convenendo di assumere  $F$  positiva o negativa, secondochè il solido è soggetto a tensione o a compressione;  $a$  l'allungamento longitudinale unitario.

Nella teoria ordinaria si ritiene  $\frac{F}{\sigma_0} = Ea$ , ove  $E$  rappresenta una costante. Noi porremo invece

$$(7) \quad \frac{F}{\sigma_0} = af(a);$$

ed ammetteremo che la funzione  $f(a)$  sia finita e continua, insieme alla sua derivata prima.

Chiameremo ancora  $\lambda$  il rapporto fra la contrazione laterale e l'allungamento longitudinale; rapporto che supporremo esattamente costante.

La funzione  $f(a)$  e la costante  $\lambda$  dovranno esser fornite dall'esperienza.

6. Poniamo:

$$(8) \quad s = \frac{a_1 + a_2 + a_3}{1 - 2\lambda} \quad , \quad t = \frac{a_1^2 + a_2^2 + a_3^2}{1 + 2\lambda^2} \quad ,$$

$$(9) \quad \mu = \frac{1 + 2\lambda^2}{1 + \lambda} \quad ;$$

e consideriamo la funzione di  $s$  e  $t$ :

$$(10) \quad \varphi = \frac{1}{2} \mu (t - s^2) f(s) + \int_0^s f(s) s ds \quad ,$$

$f$  denotando la stessa funzione che figura nella formula (7).

La  $\varphi$  è una funzione degli allungamenti principali  $a_1, a_2, a_3$  che non varia permutando queste variabili. Potrà quindi rappresentare un potenziale di elasticità, ammesso che risulti positiva per tutti i valori di  $s$  e  $t$  che corrispondono a deformazioni possibili.

Se in particolare  $f = \text{cost.} = E$ , sarà:

$$\varphi = \frac{E}{2} \{ \mu (t - s^2) + s^2 \} = \frac{E}{2} \{ \mu t + (1 - \mu) s^2 \} :$$

si ritrova, cioè, l'espressione che ha il potenziale nella teoria ordinaria.

Supponendo che il potenziale sia rappresentato dalla formula (10), calcoliamo le tensioni  $\tau_1, \tau_2, \tau_3$ . Si ha:

$$\frac{\partial \varphi}{\partial a_1} = \frac{\partial \varphi}{\partial s} \frac{\partial s}{\partial a_1} + \frac{\partial \varphi}{\partial t} \frac{\partial t}{\partial a_1} \quad .$$

Ma dalle formule (10) e (8)

$$\frac{\partial \varphi}{\partial s} = \frac{1}{2} \mu (t - s^2) f'(s) + (1 - \mu) s f(s) \quad , \quad \frac{\partial \varphi}{\partial t} = \frac{1}{2} \mu f(s) ;$$

$$\frac{\partial s}{\partial a_1} = \frac{1}{1 - 2\lambda} \quad , \quad \frac{\partial t}{\partial a_1} = \frac{2a_1}{1 + 2\lambda^2} \quad .$$

Quindi:

$$(11) \quad \frac{\partial \varphi}{\partial a_1} = \frac{1}{1 - 2\lambda} \left[ \frac{1}{2} \mu (t - s^2) f'(s) + (1 - \mu) s f(s) \right] + \frac{\mu}{1 + 2\lambda^2} a_1 f(s) \quad ,$$

ovvero, raccogliendo i termini che contengono il fattore  $f(s)$ , e sostituendo a  $\mu$  il suo valore dato dalla (9):

$$\frac{\partial \varphi}{\partial a_1} = \frac{1 + 2\lambda^2}{2(1 + \lambda)(1 - 2\lambda)} (t - s^2) f'(s) + \frac{1}{1 + \lambda} (a_1 + \lambda s) f(s) \quad .$$

Formule analoghe si avranno per  $\frac{\partial \varphi}{\partial a_2}$  e  $\frac{\partial \varphi}{\partial a_3}$ . Le tensioni principali  $\tau_1, \tau_2, \tau_3$  si otterranno poi dividendo le derivate di  $\varphi$  per  $(1 + a_2)(1 + a_3)$ , ecc.

Applichiamo queste formule all'esame di una particolare deformazione di un cilindro limitato da due sezioni normali all'asse. Gli allungamenti principali  $a_1, a_2, a_3$  abbiano lo stesso valore in tutto il solido. La direzione principale  $r_3$  sia parallela all'asse del cilindro, a cui verrà assegnato un verso positivo. Sia inoltre

$$a_1 = a_2 = -\lambda a_3.$$

Per le formule (8) sarà  $s = a_3, t = a_3^2$ ; quindi:

$$t - s^2 = 0,$$

$$a_1 + \lambda s = 0, \quad a_2 + \lambda s = 0, \quad a_3 + \lambda s = (1 + \lambda) a_3,$$

$$f(s) = f(a_3).$$

Onde la formula (11) e le analoghe daranno:

$$\frac{\partial \varphi}{\partial a_1} = 0, \quad \frac{\partial \varphi}{\partial a_2} = 0, \quad \frac{\partial \varphi}{\partial a_3} = a_3 f(a_3);$$

e le (1):

$$(12) \quad \tau_1 = 0, \quad \tau_2 = 0, \quad \tau_3 = \frac{1}{\alpha} a_3 f(a_3),$$

avendo posto  $\alpha = (1 + a_1)(1 + a_2) = (1 - \lambda a_3)^2$ .

Da considerazioni ovvie segue che il cilindro è sollecitato soltanto alle basi. Sulla base rivolta nel verso positivo dell'asse, vale a dire della direzione  $r_3$ , agirà una tensione normale uguale a  $\tau_3$ , quindi una forza  $F = \tau_3 \cdot \sigma$ ,  $\sigma$  denotando la sezione del cilindro *deformato*: forza positiva o negativa con  $\tau_3$ , ossia secondo che  $\tau_3$ , e quindi  $F$ , è diretta verso l'esterno o verso l'interno del solido. Sulla base opposta agirà una forza uguale e contraria.

Si è chiamato  $\sigma_0$  (§ 5) la sezione del cilindro *allo stato naturale*. Sarà evidentemente  $\sigma = (1 + a_1)(1 + a_2) \sigma_0 = \alpha \sigma_0$ ; quindi  $F = \alpha \tau_3 \cdot \sigma_0$ , e per la terza delle formule (12),  $F = a_3 f(a_3) \cdot \sigma_0$ , o più semplicemente, tolto l'indice 3:

$$F = a f(a) \cdot \sigma_0.$$

Inversamente si potrà ritenere che se il cilindro è così sollecitato, la deformazione sarà quella presa in esame: che si avrà, cioè, un allungamento longitudinale  $a$ , legato alla forza  $F$  dalla formula precedente, e una contrazione laterale  $\lambda a$ .

Questi risultati sono identici a quelli a cui si è supposto che conducano le esperienze sulla trazione e compressione dei cilindri. Noi potremo, per conseguenza, adottare la formula (10), finchè ulteriori esperienze non provino che essa è in difetto, e suggeriscano una più esatta rappresentazione del potenziale.



Geodesia. — *Sopra un procedimento di Helmert in un particolare caso di applicazione del metodo dei minimi quadrati.*  
Nota del Socio P. PIZZETTI.

Il prof. Helmert, in una interessante ricerca <sup>(1)</sup>, pubblicata recentemente, sul grado di precisione della determinazione eseguita da Hayford negli Stati Uniti, delle costanti dell'ellissoide terrestre e della profondità della così detta compensazione isostatica, ha avuto occasione di escogitare ed usare un artificio di calcolo che può spesso essere utile nella pratica del metodo dei minimi quadrati. Dò qui una generalizzazione dell'artificio stesso; non perchè questa generalizzazione presenti difficoltà, ma, più che altro, per richiamare l'attenzione di coloro che coltivano la teoria dei m. q. sulla ingegnosa idea del Helmert, la quale, troppo modestamente nascosta nella citata Nota dell'eminente nostro Socio straniero, potrebbe a molti sfuggire.

Il problema considerato da Helmert può presentarsi come segue:

Siano le  $\psi_r(X, Y, Z)$  ( $r = 1, 2 \dots n$ ),  $n$  funzioni di tre incognite  $X, Y, Z$  e di certi parametri determinati coll'osservazione. Siano pure dati dall'osservazione i valori  $L_1, L_2 \dots L_n$  che le dette funzioni assumono in corrispondenza ai valori osservati dei detti parametri. Assunto per la incognita  $Z$  un valore arbitrario  $Z_1$  e considerate  $X, Y$  come sole incognite, si sono determinati, col metodo consueto detto delle *determinazioni indirette*, i valori più plausibili  $X_1, Y_1$  delle  $X, Y$  e la corrispondente somma  $[v_1^2]$  dei quadrati dei residui

$$(1) \quad v_{1r} = \psi_r(X_1, Y_1, Z_1) - L_r.$$

Il calcolo analogo è stato ripetuto per altri due valori prefissati,  $Z_2$  e  $Z_3$  della  $Z$ , ottenendo i nuovi sistemi di valori  $X_2, Y_2$ ;  $X_3, Y_3$  per le incognite e  $[v_2^2], [v_3^2]$  per la somma dei quadrati dei residui.

Si tratta di dedurre da questi risultati numerici quali siano i valori più plausibili  $X_0, Y_0, Z_0$ , quali i pesi delle tre incognite e quale la somma  $[\lambda^2]$  dei quadrati dei residui delle relazioni osservate

$$(2) \quad \psi_r(X, Y, Z) - L_r = \lambda_r$$

ove, nel modo consueto, si considerino tutte e tre le  $X, Y, Z$  come incognite. A questo risultato Helmert si era proposto di giungere senza appli-

<sup>(1)</sup> *Ueber die Genauigkeit der Dimensionen des Hayfordschen Erdellipsoids.*  
Sitzungsber. d. K. Preuss. Akademie d. Wiss., 1911, II.

care direttamente alla (1) il consueto procedimento numerico, ciò che avrebbe reso necessaria la valutazione dei coefficienti differenziali delle  $\psi_r$  rispetto alla  $z$ ; valutazione alquanto faticosa nel caso presente nel quale la  $Z$  rappresenta la *profondità della compensazione isostatica*. Lo scopo è stato raggiunto deducendo dal paragone delle (1) (2) e dalle note proprietà delle equazioni normali una semplice relazione fra le somme  $[\lambda^2]$ ,  $[v_i^2]$ , il valore più plausibile  $Z_0$  della  $Z$  e il peso di essa  $p_z$ . Avendosi a disposizione, per le cose dette, tre di tali relazioni, restavano facilmente determinate  $[\lambda^2]$ ,  $Z_0$  e  $p_z$ .

Generalizzando alquanto il procedimento, consideriamo ora un sistema di  $n$  relazioni osservate

$$(3) \quad \psi_r(X, Y, Z \dots U, V \dots) - L_r = \lambda_r$$

le quali contengano  $\sigma + \tau$  ( $< n$ ) incognite che distingueremo convenzionalmente in due gruppi, dicendo del 1° gruppo le  $X, Y, Z \dots$  in numero di  $\sigma$ , e del 2° gruppo le  $U, V \dots$  in numero di  $\tau$ . A queste ultime supponiamo successivamente attribuiti  $\omega$  sistemi di valori numerici non identici (ci riserviamo di stabilire fra poco quale dev'essere questo numero  $\omega$ )  $U_1, V_1 \dots U_2, V_2 \dots, U_\omega, V_\omega \dots$ , e, in corrispondenza a ciascuno di tali sistemi, supponiamo dedotti dalle relazioni osservate i valori più plausibili delle  $\tau$  incognite, che risulteranno rispettivamente, nei singoli casi:

$$\begin{array}{c} X_1, Y_1, Z_1 \dots \\ X_2, Y_2, Z_2 \dots \\ \cdot \quad \cdot \quad \cdot \quad \cdot \quad \cdot \\ X_\omega, Y_\omega, Z_\omega \dots \end{array}$$

Partendo da valori numerici approssimati  $X_0, Y_0, Z_0 \dots$  e ponendo

$$\left( \frac{\partial \psi_r}{\partial X} \right)_0 = a_r, \quad \left( \frac{\partial \psi_r}{\partial Y} \right)_0 = b_r, \quad \left( \frac{\partial \psi_r}{\partial Z} \right)_0 = c_r, \dots$$

$$X_s = X_0 + \xi_s, \quad Y_s = Y_0 + \eta_s, \quad Z_s = Z_0 + \zeta_s, \dots$$

lo sviluppo in serie delle (3), nella consueta ipotesi che siano trascurabili i termini piccoli del 2° ordine rispetto alle  $\xi, \eta, \zeta \dots$ , condurrà a relazioni che, supponendo per semplicità  $\sigma = 3$ , saranno della forma

$$(4) \quad a_r \xi_s + b_r \eta_s + c_r \zeta_s + l_{sr} = v_{sr}$$

( $s = 1, 2 \dots \omega$ ;  $r = 1, 2 \dots n$ ), ove si indica in generale con  $v_{sr}$  il residuo più plausibile della  $r^{ma}$  equazione nella ipotesi  $U = U_s, V = V_s \dots$ . Questi residui soddisfaranno alle note relazioni

$$(5) \quad [av_s] = [bv_s] = [cv_s] = 0,$$

ove, come al solito, le parentesi quadre rappresentano sommatorie fatte rispetto all'indice  $r$  da 1 ad  $n$ , mentrechè l'indice  $s$  si mantiene fisso.

Indichiamo ancora con  $U_0, V_0$  dei valori approssimati delle incognite del 2° gruppo che, per maggior chiarezza di scrittura, riduciamo a due sole ( $\tau = 2$ ) e con

$$X_0 + \xi_0, Y_0 + \eta_0, Z_0 + \zeta_0, U_0 + \varepsilon_0, V_0 + \varphi_0$$

i valori più plausibili delle incognite quali risulterebbero dalla consueta applicazione del metodo dei m. q. alle (3) ove tutte le  $X, Y \dots V$  si considerassero ad un tempo come incognite. Ponendo

$$\left( \frac{\partial \psi_r}{\partial U} \right)_0 = e_r \quad \left( \frac{\partial \psi_r}{\partial V} \right)_0 = f_r$$

$$\psi_r(X_0, Y_0, Z_0, U_0, V_0) - L_r = l_r$$

e indicando con  $\lambda_1, \lambda_2 \dots \lambda_n$  i residui più plausibili, avremo

$$(6) \quad a_r \xi_0 + b_r \eta_0 + c_r \zeta_0 + e_r \varepsilon_0 + f_r \varphi_0 + l_r = \lambda_r$$

$$(7) \quad [a\lambda] = [b\lambda] = [c\lambda] = [e\lambda] = [f\lambda] = 0.$$

D'altra parte se poniamo

$$U_s = U_0 + \varepsilon_s, \quad V_s = V_0 + \varphi_s$$

le (4) possono scriversi

$$a_r \xi_s + b_r \eta_s + c_r \zeta_s + e_r \varepsilon_s + f_r \varphi_s + l_r = v_{sr}$$

e sottraendo dalla (6)

$$(8) \quad \lambda_r - v_{sr} = a_r(\xi_0 - \xi_s) + b_r(\eta_0 - \eta_s) + c_r(\zeta_0 - \zeta_s) + \\ + e_r(\varepsilon_0 - \varepsilon_s) + f_r(\varphi_0 - \varphi_s).$$

Ricordiamo ora che, per le note proprietà dei coefficienti delle così dette equazioni ridotte, se si pone

$$t_r = a_r x + b_r y + c_r z + e_r u + f_r v$$

si ha, qualunque siano  $x, y, z, u, v$

$$[et] = [e^2.3] u + [ef.3] v$$

$$[ft] = [f^2.4] v.$$

Applicando queste formole alle (8) e ricordando le (7) abbiamo

$$(9) \quad \begin{cases} -[ev_s] = [e^2.3] (\varepsilon_0 - \varepsilon_s) + [ef.3] (\varphi_0 - \varphi_s), \\ -[fv_s] = [f^2.4] (\varphi_0 - \varphi_s). \end{cases}$$

Dalle (8) deduciamo poi in modo ovvio (moltiplicando prima per  $\lambda_r$  e sommando rispetto all'indice  $r$ , e poi moltiplicando per  $v_r$  e sommando



pure rispetto ad  $r$ ):

$$\begin{aligned} [\lambda^2] &= [\lambda v_s] \\ (10) \quad [\lambda^2] - [v_s^2] &= [e v_s] (\varepsilon_0 - \varepsilon_s) + [f v_s] (\varphi_0 - \varphi_s). \end{aligned}$$

Sostituendo per le parentesi le espressioni (9) e ponendo

$$\begin{aligned} A &= [\lambda^2] + [e^2.3] \varepsilon_0^2 + [ef.3] \varepsilon_0 \varphi_0 + [f^2.4] \varphi_0^2 \\ B &= 2[e^2.3] \varepsilon_0 + [ef.3] \varphi_0 \\ C &= [ef.3] \varepsilon_0 + 2[f^2.4] \varphi_0 \end{aligned}$$

la (10) può scriversi

$$(11) \quad A = B \varepsilon_s + C \varphi_s + [v_s^2] - [e^2.3] \varepsilon_s^2 - [ef.3] \varepsilon_s \varphi_s - [f^2.4] \varphi_s^2.$$

Questa equazione contiene le (6) incognite

$$A, B, C, [e^2.3], [ef.3], [f^2.4],$$

determinate le quali, si hanno senza difficoltà  $[\lambda^2], \varepsilon_0, \varphi_0$  e gli elementi pel calcolo dei pesi delle incognite  $U$  e  $V$ . Da questi dati è poi facile risalire alla valutazione di  $X_0, Y_0, Z_0$  e dei loro pesi.

Occorre pertanto avere sei equazioni del tipo (11) per risolvere il problema; vale a dire che il numero, sopra indicato con  $\omega$ , delle differenti ipotesi che occorre fare sui valori numerici di  $U$  e  $V$  deve essere sei nel caso presente (1).

Se più generalmente le incognite, che abbiamo chiamate del 2° gruppo, sono in numero di  $\tau$ , si vede facilmente che il numero  $\omega$  delle differenti ipotesi è

$$\omega = 1 + \tau + \frac{\tau(\tau+1)}{2} = \frac{(\tau+1)(\tau+2)}{2}.$$

Com'è chiaro, per  $\tau > 1$ , il procedimento si complica di molto, e generalmente converrà meglio il metodo comune nel quale tutte le incognite risultano insieme determinate da un unico sistema di equazioni normali. A meno che non sia estremamente faticoso il calcolo dei valori numerici delle derivate parziali, qui indicati con  $e_r, f_r$ , dei quali, come è chiaro, il procedimento qui esposto evita la valutazione diretta.

(1) Che il determinante dei coefficienti nelle sei equazioni (11) non è identicamente nullo, risulta dal fatto che il determinante stesso può svilupparsi nella forma

$$\sum_{r,s,t} = \varphi_r \varphi_s \varphi_t \begin{vmatrix} 1 & \varepsilon_r & \varphi_r \\ 1 & \varepsilon_s & \varphi_s \\ 1 & \varepsilon_t & \varphi_t \end{vmatrix} \cdot \begin{vmatrix} 1 & \varepsilon_l & \varepsilon_l^2 \\ 1 & \varepsilon_m & \varepsilon_m^2 \\ 1 & \varepsilon_n & \varepsilon_n^2 \end{vmatrix}$$

dove  $r, s, t$  è una qualunque terna scelta fra i numeri da 1 a 6 ed  $l, m, n$  è la terna complementare. Se p. es. si suppone  $\varphi_4 = \varphi_5 = \varphi_6 = 0$ , la sommatoria ( $\Sigma$ ) si riduce ad un solo termine ( $r=1, s=2, t=3$ ) e condizione necessaria e sufficiente pel non annullarsi del determinante è che sian differenti da zero le quantità  $\varphi_1, \varphi_2, \varphi_3, (\varepsilon_4 - \varepsilon_5), (\varepsilon_5 - \varepsilon_6), (\varepsilon_6 - \varepsilon_1), (\varphi_3 - \varphi_1) - (\varepsilon_3 - \varepsilon_1)(\varphi_2 - \varphi_1)$ .

Fisica. — *Influenza delle scariche oscillatorie sulla rapidità di smorzamento delle oscillazioni torsionali di fili di ferro* <sup>(1)</sup>.  
Nota riassuntiva del prof. ERNESTO DRAGO, presentata dal Socio P. BLASERNA.

1. Sull'influenza esercitata dalle perturbazioni meccaniche ed elettromagnetiche sui cicli d'isteresi magnetica e magnetoelastica, sono state eseguite numerose ricerche, i cui risultati principali espone con molta chiarezza il Rossi <sup>(2)</sup> nelle sue interessanti Memorie sul *convecteur*. Egli fa osservare che per causa delle suddette perturbazioni tali cicli diminuiscono di area, e ricorda in proposito le esperienze di Piola e Tieri <sup>(3)</sup> sul ciclo limite e sulla tendenza del medesimo verso la curva limite di magnetizzazione stabile, la quale dimostra anche il possibile annullamento completo d'isteresi per perturbazioni meccaniche o magnetiche di ampiezza sufficiente. Tale curva di magnetizzazione anisteretica passerebbe per i punti neutri analoghi a quelli trovati dall'Ascoli <sup>(4)</sup> per l'urto. Dopo i lavori notevoli di Sella e Tieri <sup>(5)</sup>, altre ricerche relative all'influenza delle scariche oscillatorie e del magnetismo sull'isteresi elastica del ferro per trazione, sono state eseguite da Grimaldi ed Accolla <sup>(6)</sup>. Gli autori trovarono che l'isteresi elastica di un filo di ferro ricotto presenta una diminuzione che va dal 26 al 36 % per azione delle scariche oscillatorie, ed una diminuzione analoga del 24 al 30 % per influenza della magnetizzazione e per campi che non permettono la saturazione magnetica del filo.

Con tutti questi fenomeni descritti si collegano i risultati delle ricerche di altri sperimentatori sull'effetto prodotto dalla magnetizzazione nello smorzamento delle oscillazioni elastiche di un filo di ferro. È noto <sup>(7)</sup> che tale smorzamento può attribuirsi a quella medesima causa che produce i fenomeni d'isteresi elastica, e la dissipazione d'energia per attrito interno sa-

<sup>(1)</sup> Lavoro eseguito nell'Istituto Fisico della R. Università di Catania, diretto dal prof. G. P. Grimaldi.

<sup>(2)</sup> Atti Ass. Elettr. Ital., vol. XIII, 1909, pag. 323 e 555.

<sup>(3)</sup> Rend. Acc. Lincei, vol. XV, 1906, 1° sem., pag. 566.

<sup>(4)</sup> Nuovo Cimento, vol. III, 1902, pag. 5; Atti Ass. Elettr. Ital., 1905, pag. 30.

<sup>(5)</sup> Rend. Acc. Lincei, vol. XII, 1903, 1° sem., pag. 340 e 2° sem., pag. 186; Memorie Lincei (5) 5, 1905, pag. 580; Rend. Acc. Lincei, vol. XV, 1906, 1° sem., pag. 164 e 2° sem., pag. 94; vol. XVII, 1908, 1° sem., pag. 597 e 2° sem., pag. 204.

<sup>(6)</sup> Atti Acc. Gioenia di Catania, serie 5ª, vol. II, 1909, Memoria XIV.

<sup>(7)</sup> Cantone, Nuovo Cimento, vol. I, 1895, pag. 23.

rebbe determinata dal lavoro consumato del corpo oscillante nel compiere i successivi cicli. Dopo i risultati negativi di Klemenčič <sup>(1)</sup> relative all'influenza della magnetizzazione longitudinale sul decremento logaritmico delle oscillazioni di un filo di ferro, H. Tomlinson <sup>(2)</sup> istituì delle ricerche sullo stesso argomento, dalle quali credette di poter concludere che il decremento logaritmico delle oscillazioni torsionali di un filo di ferro cresceva in un campo magnetico longitudinale costante.

Ulteriormente nel 1902 Gray e Wood <sup>(3)</sup>, studiando l'azione di un tale campo sull'attrito interno dei fili di nichel, ferro ed acciaio, trovarono invece che lo smorzamento delle oscillazioni torsionali di un filo di ferro diminuiva. Questo risultato contrario a quello già trovato da Tomlinson venne attribuito dagli autori alla notevole dipendenza dell'effetto studiato dall'ampiezza, ma intanto dalle loro prove fatte in proposito non furono in grado di poter concludere se l'effetto cambiasse segno per ampiezze piccole. Ancora altre ricerche <sup>(4)</sup> furono eseguite dai predetti autori sull'influenza del campo magnetico longitudinale costante nella rapidità dello smorzamento delle oscillazioni torsionali di fili di ferro o di nichel ricotti, e dai risultati ottenuti conclusero che il ripetuto processo di stiramento alla filiera e di ricottura rende il filo di ferro molto più influenzabile dal campo magnetico. Recenti esperienze sono state eseguite da Bouasse e Carriere <sup>(5)</sup> sullo stesso argomento. Come nelle esperienze finora descritte, il filo di ferro era circondato da un solenoide avvolto sopra un tubo a doppia parete nella cui intercapedine scorreva acqua per impedire ogni elevazione di temperatura. Si comparavano gli smorzamenti con o senza corrente nel solenoide e si trovò che le *perdite* erano più piccole quando la corrente passava nel solenoide.

2. Le ricerche da me innanzi tutto istituite riguardano l'influenza che le scariche oscillatorie hanno sopra la rapidità di smorzamento delle oscillazioni torsionali di fili di ferro. Per tale scopo furono adoperati fili ricotti di 0,3 mm. di diametro e di 20 cm. di lunghezza, scelti fra quelli che mi diedero ottimi risultati in precedenti ricerche <sup>(6)</sup>. Il filo *nuovo* sottoposto ad esperimento era sospeso nell'asse di una spirale magnetizzante <sup>(7)</sup> lunga 40 cm., e quindi soggetto alla componente verticale del campo magnetico

(<sup>1</sup>) Beiblätter, III, 1879, pag. 456.

(<sup>2</sup>) Phil. Trans., 1888, A, vol. 179, pag. 1.

(<sup>3</sup>) Proc. Roy. Soc., vol. LXX, 1902, pag. 294.

(<sup>4</sup>) Proc. Roy. Soc., vol. LXXIII, 1904, pag. 286.

(<sup>5</sup>) Ann. de Chimie et de Physique, vol. 14, 1908, pag. 222.

(<sup>6</sup>) Rend. Acc. Lincei, vol. XVIII, 1909, pag. 112.

(<sup>7</sup>) Furono adoperate tre spirali di filo di rame di 0,8 mm. di diametro avvolto sopra un tubo di vetro, delle quali la 1<sup>a</sup> aveva 40 mm. di diametro, la 2<sup>a</sup> 19 mm. e la 3<sup>a</sup> 13 mm. Si ebbe cura di coprire l'avvolgimento di filo con paraffina e di isolare con questa accuratamente tutti i fili di conduzione.



terrestre. Le sue estremità erano opportunamente saldate a due cilindretti d'ottone di 3 mm. di diametro, di cui uno poteva essere fissato mediante vite ad un cilindro di ottone di 5 mm. di diametro e di 13 cm. di lunghezza, mentre l'altro era rigidamente incastrato in una ghiera metallica fermata con mastice ad un estremo di una canna di vetro di 4 mm. di diametro e di 19 di lunghezza. Il detto cilindro d'ottone era a sua volta fermato con vite in un blocco di bronzo che mediante cuscinetti metallici e viti poteva essere collocato su di una mensola fissata al muro. All'estremo inferiore della predetta canna di vetro era opportunamente adattato a vite un oscillatore costituito da una sbarra parallelepipedica di bronzo ( $31 \times 0,59 \times 0,128$  cm<sup>3</sup>) graduata in mm., sulla quale potevano disporsi ad egual distanza dal centro due pesi eguali cilindrici d'ottone (ciascuno del peso di gr. 212,5) muniti di coltelli di sospensione e formati da due pezzi a vite pesanti rispettivamente il 1° gr. 104,2 ed il 2° gr. 108,3. Così poteva variarsi la tensione del filo, la quale però in questa prima serie di ricerche ebbe complessivamente il valore costante di gr. 644,1. I pesi erano collocati sulla sbarra alla massima distanza dal centro (15,5 cm.), perchè il periodo d'oscillazione fosse abbastanza lungo ed in tal caso riuscissero sufficientemente piccoli i disturbi dovuti alle eventuali correnti di Foucault ed alla resistenza dell'aria. Le ampiezze d'oscillazione venivano osservate con il solito metodo dello specchio e cannocchiale.

Per proteggere l'oscillatore dalle perturbazioni dovute alle correnti d'aria, lo si chiudeva in una cassa di legno con due pareti di vetro a faccie piane e parallele, e per destare le oscillazioni torsionali del filo <sup>(1)</sup> servivano due tubetti di vetro, disposti con le aperture di fronte agli estremi della sbarra oscillante e comunicanti con due tubi di gomma. Soffiando nell'uno o nell'altro di questi si metteva in movimento il sistema oscillante nel senso voluto e guardando contemporaneamente nel cannocchiale si regolava a piacere l'ampiezza iniziale d'oscillazione. Un bicchiere con acido solforico serviva a rendere secco l'interno della cassa.

Per produrre le scariche oscillatorie era adoperato il solito dispositivo classico. I poli del secondario di un rocchetto d'induzione erano collegati con la spirale magnetizzante e con uno spinterometro in serie con la medesima. In derivazione con questi era disposto un condensatore costituito da sei grandi bottiglie di Leyda. La distanza fra le sfere dello spinterometro, tenute sempre pulite, era variabile; in generale veniva regolata in modo da rendere sufficientemente grande l'ampiezza delle scariche oscillatorie. Si distinguevano facilmente dall'aspetto e dal rumore le buone e le cattive scintille.

Furono fatte delle esperienze preliminari per vedere se lo smorzamento delle oscillazioni torsionali del filo di ferro fosse costante o subisse delle

(<sup>1</sup>) *Philosoph. magaz.*, vol. 13, 1907, pag. 62.

variazioni, e perciò si contava il numero delle oscillazioni comprese fra le deviazioni 340 e 280 lette sulla scala e corrispondenti alle ampiezze  $7^{\circ}29'38''$  e  $6^{\circ}13'$  rispettivamente. Nel quadro seguente è indicata nella prima colonna la data e l'ora dell'esperienza, nella seconda la temperatura T data da un termometro adattato in vicinanza del filo di ferro <sup>(1)</sup> nell'interno della spirale, nella terza il numero N delle oscillazioni.

| Data ed ora delle esperienze             | T    | N  |
|------------------------------------------|------|----|
| 11 aprile 1910 — 17 <sup>h</sup> . . . . | 17°2 | 63 |
| 13 " " — 17 . . . .                      | 18°3 | 69 |
| 14 " " — 17 . . . .                      | 18°0 | 71 |
| 25 " " — 17 . . . .                      | 19°8 | 73 |
| 10 maggio " — 17 . . . .                 | 20°5 | 73 |

Così si aspettava che le particelle del filo avessero raggiunto la loro posizione di riposo <sup>(2)</sup>, perchè, come è noto, un corpo elastico, sottoposto a deformazione, mostra in principio fenomeni variabili, ma finalmente si va accomodando in uno stato normale <sup>(3)</sup>. Anche Tomlinson <sup>(4)</sup> prima d'incominciare le osservazioni definitive assoggettava il filo ad oscillazioni preliminari di prova, non solo per diminuire l'attrito interno, ma anche per renderlo più costante. Per riuscire meglio in questo intento egli riscaldava il filo a 100°, poi lo raffreddava e ripeteva questo processo per un periodo di tempo variabile da qualche settimana a due mesi.

In tutti i risultati sperimentali esposti nel presente lavoro si teneva conto semplicemente dello smorzamento complessivo dovuto all'aria ed all'attrito interno, poichè, come si sa, sarebbe difficile ottenere valori assoluti dei decrementi relativi per lo smorzamento dovuto soltanto all'attrito interno, valori che d'altra parte interessano molto meno, che le loro variazioni in funzione delle deformazioni che s'impongono al filo. Ora, indipendentemente da qualsiasi ipotesi relativa alla resistenza dell'aria, questa resta costante da un'esperienza all'altra per uno stesso periodo e per una stessa ampiezza d'oscillazione <sup>(5)</sup>.

3. Nelle prime esperienze eseguite si notò un aumento nella rapidità di smorzamento delle oscillazioni torsionali del filo di ferro sotto l'azione delle scariche oscillatorie. Nel quadro seguente è indicata nella prima colonna la data e l'ora dell'esperienza, nella seconda i numeri delle oscilla-

<sup>(1)</sup> Chiamo N. 1 il filo di ferro adoperato in queste esperienze.

<sup>(2)</sup> Ann. der physik u. chemie, II, 1877, pag. 59.

<sup>(3)</sup> Winkelmann, Handbuch der physik, Band I, pag. 817.

<sup>(4)</sup> Proc. Roy. Soc., vol. XL, 1886, pag. 343 e Phil. Trans., 1886, pag. 771.

<sup>(5)</sup> Bouasse, *Course de physique*, Première partie, p. 184.

zioni torsionali del filo nel campo magnetico terrestre compresi fra gli anzidetti limiti d'ampiezza, e nella terza i medesimi numeri contati sotto l'azione delle scariche oscillatorie.

| Data ed ora delle esperienze             | Senza scariche | Con le scariche |
|------------------------------------------|----------------|-----------------|
| 10 maggio 1910 — 17 <sup>h</sup> . . . . | 73             | 62              |
| 11 " " — 18 . . . .                      | 65             | 57              |
| 13 " " — 17 . . . .                      | 75             | 65              |
| 14 " " — 17 . . . .                      | 72             | 63              |
| 19 " " — 18 . . . .                      | 78             | 72              |
| 21 " " — 18 . . . .                      | 79             | 69              |
| 23 " " — 74 . . . .                      | 78             | 71              |

È da osservare che durante queste prime prove avvenivano delle scariche secondarie nella spirale magnetizzante <sup>(1)</sup>, per il qual motivo si credeva opportuno sospendere le esperienze per accomodare la disposizione sperimentale. Ed infatti emerse da nuove ricerche che se non avvenivano nel circuito scariche secondarie e se l'interruttore funzionava con molta regolarità si avevano risultati opposti a quelli ottenuti precedentemente, e cioè una diminuzione della rapidità di smorzamento per influenza delle scariche oscillatorie. In proposito giova notare che Grimaldi ed Accolla per ottenere risultati concordanti nelle loro ricerche ponevano speciale attenzione per il regolare funzionamento dell'interruttore. Nella seguente tabella A si trova nelle prime tre colonne ciò che è rispettivamente riportato nel quadro precedente, mentre l'ultima colonna contiene i numeri delle oscillazioni contati immediatamente dopo che sul filo avevano agito le scariche oscillatorie.

TABELLA A

| Data<br>ed ora delle scariche            | Senza<br>scariche | Con<br>le scariche | Senza<br>scariche |
|------------------------------------------|-------------------|--------------------|-------------------|
| 15 giugno 1910 — 18 <sup>h</sup> . . . . | 74                | 96                 | 69                |
| 18 " " — 17 . . . .                      | 80                | 97                 | 75                |
| 20 " " — 18 . . . .                      | 77                | 98                 | 85                |
| 21 " " — 17 . . . .                      | 83                | 98                 | 80                |
| 24 " " — 18 . . . .                      | 79                | 88                 | 70                |
| 27 " " — 18 . . . .                      | 78                | 99                 | 78                |

4. Mentre erano osservate le oscillazioni del filo, si notava una torsione della estremità libera del medesimo sotto l'azione delle scariche oscillatorie,

<sup>(1)</sup> Molte volte si avevano delle scariche fra le armature di qualche bottiglia di Leyda. Esse causavano anche un aumento di smorzamento.



corrispondente in media ad 1,3 divisioni della scala. Generalmente la detta estremità (vista di sopra) si torceva nel senso inverso delle lancette di un orologio, e ciò avveniva temporaneamente finchè agivano le scariche. Fu anche notato uno spostamento quasi sempre permanente della posizione di equilibrio facendo agire le scariche nella spirale magnetizzante, mentre il filo era in quiete. Tali fenomeni si osservavano ancora inviando nella suddetta spirale una corrente alternata a 50 periodi (4 Ampère) ed erano anche percettibili con corrente costante <sup>(1)</sup>. Da opportune esperienze istituite in proposito risultò che i fatti descritti non potevano attribuirsi a cause secondarie <sup>(2)</sup>, ma dovevano ricondursi ai noti fenomeni d'influenza della magnetizzazione sulla torsione <sup>(3)</sup>. In effetti si teneva il filo torto per alcuni minuti in un determinato senso, così al cessare della forza deformatrice il filo cercava di tornare, oscillando, alla sua posizione di riposo, ritenendo una deformazione residua. Questa diminuiva per azione delle scariche oscillatorie e delle correnti alternate.

Quanto allo spostamento della posizione di riposo del filo, l'azione di campi longitudinali poteva modificare la debole torsione esistente nel filo a causa delle operazioni di saldatura e di montatura dell'apparecchio <sup>(4)</sup>. Infatti in una esperienza fatta appositamente dopo di aver saldato il filo di ferro sottosopra, si invertì il senso dello spostamento della posizione di riposo sotto l'azione delle scariche oscillatorie.

5. Per studiare l'influenza della temperatura sulla rapidità di smorzamento predetta, si circondava il filo di ferro con un refrigerante di vetro su cui si trovava avvolta la spirale magnetizzante e come già si è detto, veniva adattato un termometro accanto il filo. Dentro il refrigerante circolava una corrente di vapore acqueo e si contavano le oscillazioni dopo che la temperatura aveva raggiunto il suo stato stazionario.

Sebbene vari sperimentatori <sup>(5)</sup> avessero studiato la variazione del decremento logaritmico a diverse temperature, pure mi sembrò opportuno esaminare l'influenza della temperatura per i fili di ferro da me cimentati.

Nella prima colonna del seguente prospetto è indicata al solito la data e l'ora dell'esperienza, nella seconda il corrispondente numero N delle oscillazioni, osservato fra i soliti limiti d'ampiezza alle temperature T date della terza colonna:

(1) Tomlinson, Gray e Word, Bouasse, non parlano di tali fenomeni.

(2) Effetto termico, influenza del nucleo del rocchetto, attrazioni elettrodinamiche.

(3) Wied. Elektrizität, Band 3, 1895, pp. 790, 793, 801.

(4) Wied. loc. cit., pag. 792. A. G. Rossi, loc. cit., pag. 345.

(5) Winkelmann, loc. cit., pag. 826.

| Data ed ora delle esperienze                       | N  | T    |
|----------------------------------------------------|----|------|
| 13 luglio 1910 — 18 <sup>h</sup> . . .             | 81 | 26°5 |
| 28 " " — 18 . . .                                  | 56 | 98°6 |
| 10 agosto " — 8 <sup>h</sup> 45 <sup>m</sup> . . . | 56 | 98°8 |
| 10 " " — 9 . . .                                   | 55 | "    |
| 11 " " — 9 . . .                                   | 56 | "    |
| 11 " " — 16 <sup>h</sup> 30 <sup>m</sup> . . .     | 56 | "    |
| 12 " " — 8 30 . . .                                | 56 | 98°6 |
| 12 " " — 16 20 . . .                               | 68 | 27°6 |
| 13 " " — 16 40 . . .                               | 70 | 26°4 |
| 13 " " — 17 15 . . .                               | 72 | 26°3 |
| 15 " " — 9 36 . . .                                | 74 | 26°2 |
| 18 " " — 8 15 . . .                                | 76 | 26°2 |
| 19 " " — 17 . . .                                  | 79 | 29°5 |
| 13 settem. " — 16 55 . . .                         | 77 | 23°0 |

Risulta in tal modo che il riscaldamento a circa 100° aumenta notevolmente l'attrito interno, e, dopo il raffreddamento, il ritorno allo stato iniziale si effettua con un'estrema lentezza (<sup>1</sup>).

Per avere un'idea dei cambiamenti d'attrito interno con piccole e rapide variazioni termiche, si mandava nel refrigerante una corrente d'acqua calda a diverse temperature e contemporaneamente si contava il numero delle oscillazioni fra i soliti limiti d'ampiezza. Per esempio in una delle numerose esperienze così eseguite, si contarono 75 oscillazioni con la temperatura ambiente di 24° e 64 quando circolava nel refrigerante acqua calda, la cui temperatura durante la prova variò da 31°8 a 31°4.

Dopo aver quindi trovato che le piccole e rapide variazioni termiche aumentavano la rapidità di smorzamento, fu necessario esaminare le variazioni medesime quando la spirale magnetizzante era attraversata dalle scariche oscillatorie. Nell'esperienza del 22 settembre 1910 ad 8<sup>h</sup> si trovò una temperatura di 21° nell'interno della spirale. Si eccitarono le scariche e si aspettò che l'equilibrio fosse raggiunto, ciò che avvenne rapidamente. Ad 8<sup>h</sup> 30<sup>m</sup> (poco più del tempo che si richiedeva per contare le oscillazioni) la temperatura era già 23°9, ed in seguito rimase costante. Per rendere più piccolo tale effetto termico veniva inviata nel refrigerante una corrente d'olio presente o di petrolio a seconda delle esperienze (<sup>1</sup>). Con l'effetto termico

(<sup>1</sup>) Bouasse et Carrière, loc. cit., pag. 291.

(<sup>2</sup>) Facendo passare nel refrigerante una corrente d'acqua, si rendeva evidente l'azione protettiva di questa contro le perturbazioni elettromagnetiche. Il numero delle oscillazioni in diverse esperienze variava poco con le scariche oscillatorie (circa il 3 %).

trascurabile si fecero delle ricerche contando i numeri delle oscillazioni fra limiti d'ampiezze più grandi dei soliti e cioè fra  $8^{\circ}28'55''$  e  $7^{\circ}29'38''$ . I risultati sono consegnati nella seguente tabella B compilata come la precedente tabella A:

TABELLA B

| Data<br>ed ora delle esperienze |   |                 |         | Senza<br>scariche | Con<br>le scariche | Senza<br>scariche |
|---------------------------------|---|-----------------|---------|-------------------|--------------------|-------------------|
| 29 settembre 1910               | — | 17 <sup>h</sup> | . . . . | 60                | 76                 | —                 |
| 1 ottobre                       | " | 8               | . . . . | 64                | 73                 | —                 |
| 1                               | " | 17              | . . . . | 62                | 74                 | 59                |
| 2                               | " | 9               | . . . . | 64                | 70                 | 52                |
| 4                               | " | 17              | . . . . | 59                | 75                 | 61                |

Nelle successive esperienze furono adoperati gli oscillatori di Lodge e di Righi, ed anche con questi apparecchi si trovò una diminuzione della rapidità di smorzamento.

**Chimica-Fisica.** — *Ricerche chimico-fisiche sui liquidi animali.* Nota IV. *Sulla tecnica del metodo elettrometrico per lo studio della reazione dei liquidi dell'organismo* <sup>(1)</sup>. Nota del dott. G. QUAGLIARIELLO, presentata dal Corrispondente F. BOTTAZZI.

L'applicazione del metodo delle pile a concentrazione per lo studio della reazione ai liquidi dell'organismo è stata feconda di risultati per la Fisiologia, e può dirsi che un nuovo capitolo si è aperto alla indagine degli studiosi sull'equilibrio fra basi e acidi nell'organismo animale, capitolo in cui, se molto è stato già fatto, grazie alle originali ricerche di L. J. Henderson <sup>(2)</sup>, molto ancora resta da fare, sia come lavoro analitico (raccolta di nuovi dati), sia come lavoro di sintesi e di interpretazione.

Ed è perciò che, per consiglio del prof. Bottazzi, mi propongo di portare il mio contributo sperimentale a tale importante argomento.

La maggior difficoltà che s'incontra nell'applicazione pratica del metodo elettrometrico è costituita dal potenziale di diffusione che si stabilisce fra il liquido in esame e il liquido campione.

<sup>(1)</sup> Lavoro eseguito nell'Istituto di Fisiologia sperimentale della R. Università di Napoli.

<sup>(2)</sup> L. J. Henderson, *Das Gleichgewicht zwischen Basen und Säuren im tierischen Organismus*. Ergebn. d. Physiol., VIII, 254, 1909.

I metodi consigliati per ovviare a questa difficoltà sono tre:

1° Il calcolo di questo potenziale con la formula di Planck<sup>(1)</sup>.

2° L'abolizione o la riduzione al minimo di questo potenziale mediante aggiunta di un elettrolito indifferente in eccesso alle due soluzioni, così che la concentrazione di questo elettrolito nei due elettrodi sia eguale, e notevolmente più grande che la concentrazione degli idrogenioni o degli idrossilioni.

3° L'inserzione, fra le due soluzioni, di una soluzione concentrata di KCl.

Il primo metodo non è applicabile ai liquidi dell'organismo, perchè, trattandosi di liquidi complessi, non è possibile adattare la formula di Planck al calcolo del potenziale di diffusione.

Il secondo metodo, applicato per la prima volta da Bugarzsky<sup>(2)</sup>, è quello oggi comunemente adoperato pei liquidi dell'organismo. Secondo questo metodo, la composizione dei liquidi organici non viene alterata, ma il liquido campione viene preparato con soluzione di NaCl della stessa concentrazione del liquido in esame. L'unione fra i due liquidi vien fatta con soluzione di NaCl pura, alla stessa concentrazione. Colla formula di Planck si calcola poi il potenziale di diffusione che si stabilisce fra la soluzione campione e il NaCl<sup>(3)</sup>.

Questo metodo è applicabile a quei liquidi dell'organismo, e sono quasi tutti, in cui la massima parte degli elettroliti si trova sotto forma di NaCl. Esso richiederebbe la determinazione caso per caso del contenuto in NaCl del liquido in esame. Ma in realtà ciò non è, almeno nei casi ordinari, necessario. Per il sangue, ad esempio, conoscendosi che la concentrazione del NaCl oscilla intorno a 0,125 gr. eq. per litro, si può senza altro prendere questo valore come costante.

Per l'urina il valore medio della concentrazione del NaCl è di 0,2 gr. eq. per litro. Ma già per l'urina le oscillazioni sono abbastanza forti, e possono trovarsi, anche in condizioni fisiologiche, valori notevolmente più elevati o più bassi.

Ma la determinazione della concentrazione del NaCl, diventa assolutamente indispensabile, sia pel sangue sia per l'urina, in condizioni sperimentali o patologiche, e, di conseguenza, la preparazione di soluzione campione con corrispondente concentrazione di NaCl.

Per altri liquidi dell'organismo poi, per esempio la bile, che contiene altri sali in quantità complessivamente eguale o maggiore che il NaCl, il metodo non è applicabile.

(<sup>1</sup>) M. Planck, *Wiedemanns Annalen*, XXXIX, 161; XL, 561, 1890.

(<sup>2</sup>) Bugarzsky, *Zeitschr. f. anorg. Chemie*, XVI, 1897.

(<sup>3</sup>) G. Farkas, *Ueber die Concentration der Hydroxylionen im Blutserum*. *Pflüg. Arch.*, CXIII, 551, 1903.



Il terzo metodo fu ideato fin dal 1896 dal Tower<sup>(1)</sup>, il quale notò la tendenza che aveva il KCl ad abolire il potenziale di diffusione; tendenza tanto più notevole, quanto più elevata era la concentrazione a cui veniva adoperato.

E più recentemente il Bjerrum<sup>(2)</sup>, riprendendo gli studi del Tower, ha dimostrato che se si determina la F. E. M. unendo i due liquidi con soluzione semisatura e satura di KCl, coll'extrapolazione si ottiene il valore vero di F. E. M., quello cioè che si otterrebbe se il potenziale di diffusione fosse nullo. Questo metodo ha quindi sul precedente il vantaggio notevole di essere sempre applicabile, senza bisogno di misure e correzioni preventive, a qualsiasi liquido dell'organismo.

Esso è stato recentemente applicato all'urina da Ringer<sup>(3)</sup> e al siero di sangue da Löb e Higuchi<sup>(4)</sup> e da Hasselbach<sup>(5)</sup>. Ma un confronto fra i risultati che si ottengono col metodo di Bugarszky e col metodo di Bjerrum, non è stato mai fatto. Ho creduto perciò utile, avendo stabilito di adottare nelle mie ricerche quest'ultimo metodo, di fare delle ricerche comparative sul siero di sangue.

Nei miei esperimenti mi son servito di elettrodi a idrogeno tipo Szili<sup>(6)</sup>.

Tre elettrodi venivano riempiti col siero di sangue, e tre con la soluzione campione (HCl 0,01 n. in H<sub>2</sub>O, oppure in NaCl 0,125 n.). Le misure vennero perciò fatte su tre coppie di elettrodi: e quando due almeno dei tre valori così ottenuti non coincisero, l'esperienza venne scartata.

Per l'unione fra i due elettrodi mi son servito di capillari di vetro riempiti con soluzione 1,75 e 3,50 n. di KCl, o con soluzione 0,125 n. di NaCl.

Nelle mie ricerche la pila era costituita nel seguente modo:

H | Siero | KCl 1,75 o 3,5 n. | HCl 0,01 n. | H,

oppure

H | Siero | NaCl 0,125 n. | HCl 0,01 n. in NaCl 0,125 n. | H.

(<sup>1</sup>) O. F. Tower, *Ueber Potentialdifferenzen an den Berührungsflächen verdünnter Lösungen*. Zeitschr. f. physik. Chem., XX, 198, 1896.

(<sup>2</sup>) N. Bjerrum, *Ueber die Elimination des Diffusionspotentials zwischen zwei verdünnten Lösungen durch Einschalten einer konzentrierten Chlorkaliumlösung*. Zeitschr. f. physik. Chem., LIII, 428, 1905.

(<sup>3</sup>) W. E. Ringer, *Zur Acidität des Harns*. Zeitschr. f. physiol. Chemie, LX, 341, 1909.

(<sup>4</sup>) W. Löb. u. S. Higuchi, *Ueber Ionenkonzentrationen in Organflüssigkeiten*. Bioch. Zeitschr., XXIV, 92, 1910.

(<sup>5</sup>) K. A. Hasselbach, *Elektrometrische Reaktionsbestimmung Kohlensäurehaltiger Flüssigkeiten*. Bioch. Zeitschr., XXX, 317, 1910.

(<sup>6</sup>) A. Szili, *Untersuchungen über den Hydroxilionengehalt des placentaren (fötalen) Blutes*. Pflüg. Arch., CXV, 72, 1906.

La F. E. M. venne misurata col metodo della compensazione mediante un reostato di 10.000 ohm diviso al decimo, e un galvanometro del d'Arsonval. Alla F. E. M. dei due elettrodi venne opposta quella di un accumulatore, la cui F. E. M. fu misurata, prima e dopo ogni esperimento, contro un elemento normale Weston.

Nella tabella I sono riportati alcuni dati di misure di forza elettromotrice fatte coi due metodi sullo stesso siero di sangue.

| Numero | DATA      |                   | FORZA ELETTROMOTRICE IN VOLTA |                   |            |                       |                         | Differenza tra la F. E. M. ottenuta coll'extrapolazione col KCl, e col metodo Bugarszky |
|--------|-----------|-------------------|-------------------------------|-------------------|------------|-----------------------|-------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------|
|        |           |                   | Con KCl<br>1,75 n.            | Con KC.<br>3,5 n. | Differenza | valore<br>extrapolato | Col metodo<br>Bugarszky |                                                                                         |
| 1      | 1911, 2/3 | Siero sangue uomo | 0,8390                        | 0,8402            | 0,0012     | 0,8414                | 0,8419                  | — 0,0005                                                                                |
| 2      | " 21/3    | " cane            | 0,8254                        | 0,8261            | 0,0007     | 0,8267                | 0,8305                  | — 0,0038                                                                                |
| 3      | " 29/3    | " "               | 0,8320                        | 0,8331            | 0,0011     | 0,8342                | 0,8373                  | — 0,0031                                                                                |
| 4      | " 4/4     | " coniglio        | 0,8213                        | 0,8221            | 0,0008     | 0,8229                | 0,8255                  | — 0,0024                                                                                |
| 5      | " 27/4    | " uomo            | 0,8421                        | 0,8430            | 0,0009     | 0,8439                | 0,8473                  | — 0,0034                                                                                |
| 6      | " 28/4    | " "               | 0,8325                        | 0,8331            | 0,0006     | 0,8337                | 0,8366                  | — 0,0029                                                                                |
| 7      | " 28/4    | " "               | 0,8484                        | 0,8506            | 0,0012     | 0,8518                | 0,8540                  | — 0,0022                                                                                |

Dai dati riferiti nella tabella I, risulta evidente che fra la F. E. M. determinata col metodo di Bugarszky, e quella determinata col metodo di Bjerrum, esiste una differenza a vantaggio della prima, che oscilla intorno a 0,0025 volta. La differenza non è veramente notevole, specie se si tien conto dell'errore del metodo, così che dal punto di vista pratico si può affermare che i risultati ottenuti coi due metodi coincidono sufficientemente. Ma, d'altra parte, il fatto che la differenza, per quanto piccola, ha sempre lo stesso segno, dimostra che essa è indipendente dall'errore sperimentale.

Resta perciò da vedere quale dei due valori di F. E. M. è quello che s'avvicina di più al valore reale.

La questione non si può risolvere con certezza assoluta, perchè non è calcolabile il valore teorico di F. E. M. Però è molto probabile che migliore sia il valore ottenuto col KCl; e ciò per due ragioni soprattutto:

1° Col metodo di Bugarszky il potenziale di diffusione che si genera al contatto fra il siero e la soluzione 0,125 n. di NaCl viene completamente trascurato: ora questo potenziale può essere ridotto ai minimi termini, ma esiste certamente.

2° Dalle esperienze del Bjerrum, condotte con soluzioni semplici di acidi, risulta che l'errore del valore di F. E. M. ottenuto colla estrapolazione, è al massimo dello stesso ordine di grandezza della differenza fra i valori ottenuti colle due soluzioni di KCl. Ora, poichè nelle mie esperienze la dif-

ferenza massima fra le due misure è stata di 1 millivolta. l'errore dovuto alla possibile incompleta abolizione del potenziale di diffusione mediante il KCl non può spiegare la differenza fra i valori ottenuti coi due metodi.

Si può perciò senz'altro concludere che la causa della differenza è nella trascuranza che col metodo di Bugarszky si fa del potenziale di diffusione fra siero e soluzione di NaCl, potenziale la cui direzione deve essere nella stessa direzione del potenziale della pila, per cui i due potenziali si sommano, e danno una F. E. M. leggermente superiore alla reale.

E dal punto di vista pratico è pure interessante l'osservazione che l'errore che si commette nella misura della F. E. M, quando l'unione fra gli elettrodi è fatta anche colla semplice soluzione 3,5 n. di KCl, è minore di quello che si commette col metodo di Bugarszky.

Chimica. — *Localizzazione e distribuzione dell'essenza nel Bupleurum fruticosum* (Linn.)<sup>(1)</sup>. Nota di L. FRANCESCONI ed E. SERNAGIOTTO, presentata dal Socio L. BALBIANO.

Nell'intraprendere lo studio chimico dell'essenza del *Bupleurum fruticosum* (Linn.), ritenemmo utile vedere simultaneamente come l'essenza stessa sia distribuita nella pianta e quali siano gli organi nei quali si forma, quali quelli destinati alla sua circolazione ed alla sua conservazione, nella speranza che lo studio botanico e microscopico della pianta ci permettesse di affrontare con maggiori cognizioni il problema importante della genesi e dell'ufficio dell'essenza nella pianta.

Il *Bupleurum fruticosum* (Linn.) (Ombrellifera, Ortosperme) è pianta a foglie coriacee, oblunگو-lanceolate, od oblunghe, uninervie, attenuate alla base, sessili, ombrelli da 6 a 24 raggi, involucri ed involucretti a foglie allungate, decidue, frutto oblunگو, liscio, con costole acutamente carenate, e vallecole con una vitta. È un frutice da 1 a 2 metri, con rami alterni, eretto, con corteccia cenerognola sul tronco, rossastra nei rami. Foglie oblunگو-lanceolate, minori alla base dei ramoscelli, alcune obovate, tutte attenuate alla base, sparse, perennanti, acute, leggermente mucronate, raramente un poco ottuse o mutiche, col margine intero, subcartilaginee, superficie lucente, verde, la parte inferiore glauco-pallida, leggermente penninervie e reticolato-venose, con la nervatura mediana prominente.

Le ombrelle terminali sono peduncolate, convesse, coi raggi cilindrici od angolati. Involucri con 4 a 6 foglioline, oblunghe, raramente ovate, trinervie, acute od ottuse, più brevi assai dell'ombrella, riflesse e poi caduche.

<sup>(1)</sup> Lavoro eseguito nel R. Istituto di Chimica generale dell'Università di Cagliari.

Le ombrellette da 8 a 16 fiori, alcune, casualmente, da una a quadriflora.

Foglioline degli involucretti circa cinque, oblunghe o lanceolate, un poco più brevi dell'ombrella, glabre; nelle forme coltivate a volte pubescenti.

Il fiore è giallo, a calice a margine quasi mancante; i petali sono ovali a subrotondi, interi, strettamente involuti, la lacinietta larga, ottusa.

Gli stami sono cinque, ad antera arrotondata, l'ovario infero, con due piccoli stili. Il frutto è oblungo, globoso, didimo, un po' compresso ai lati, composto di due achenii applicati l'uno contro l'altro, mediante un carpoforo bipartito. Si usò da taluni per condimento, e furono un tempo consigliati contro le punture degli insetti velenosi.

#### LOCALIZZAZIONE DELL'ESSENZA.

*Foglie* (Fig. 1). Furono esaminate le foglie prese da piante in pieno sviluppo, in diverse epoche dell'anno, cioè foglie tolte da rami lignificati, foglie

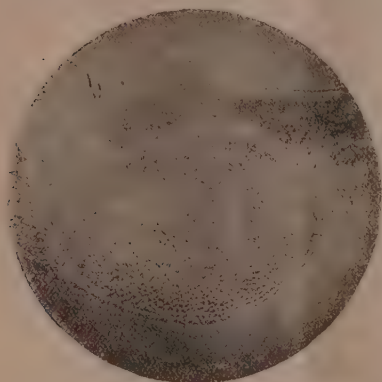


FIG. 1.

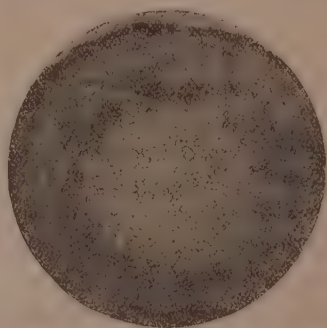


FIG. 2.

di rami verdi e dei germogli appena spuntati, e notammo che la localizzazione dell'essenza non varia grandemente con l'età, mentre invece ne varia assai la quantità. Tanto più le foglie sono giovani, tanta più ne contengono.

La struttura anatomica del nomofillo del *Bupleurum f.* è veramente tipica, data la regolarità con cui sono mantenuti i tessuti, con le loro caratteristiche differenze.

La foglia è completamente ricoperta da una spessa epidermide, che è formata da una sola assise di cellule. Nella pagina superiore della foglia, la membrana delle cellule è molto spessa nella parte esterna, e ricoperta da una ben distinta cutina. Nella pagina inferiore, la membrana ha un minore spessore. Tutte le cellule dell'epidermide contengono in notevolissima quantità



l'olio essenziale, che si può vedere abbastanza distintamente anche nelle sezioni fatte in verde e senza alcuna colorazione. Nelle sezioni trattate con la soluzione di tetrossido di osmio, questo, precipitando in presenza di essenza allo stato di osmio metallico, lascia vedere come l'essenza sia quasi emulsionata col protoplasma o col contenuto cellulare qualsiasi che si trova in questi elementi istologici: ed infatti, ad alto ingrandimento appaiono come delle piccole goccioline, molto minute. Immediatamente sotto all'epidermide superiore, avvi il parenchima a palizzata, formato da uno strato di cellule allungate, cui spesso si sovrappone un altro strato di cellule eguali, ma un poco più corte.

Specialmente la prima assise cellulare e con maggiore intensità nelle foglie giovanissime, reagisce fortemente coi reattivi specifici delle essenze.

Il secondo strato reagisce molto meno intensamente, nelle foglie mature non reagisce quasi mai. In questo secondo strato l'essenza pare distribuita lungo le pareti e negli spazi intercellulari.

Sottostante al palizzata si trova un parenchima lasso, spugnoso, formato da elementi irregolari, lascianti fra loro delle cavità. In questo tessuto, più che la funzione assimilatrice ha quella di attivare lo scambio dei gas tra la pianta e l'ambiente, non si trova, che eccezionalmente, l'essenza.

Il sistema vascolare consta di una schistostela centrale, tanto grossa da spostare gli altri tessuti e sollevare l'epidermide inferiore e la superiore. Essa è circondata da una guaina collenchimatica, a cellule di piccole dimensioni e con grandi vasi a sezione circolare.

Da questa nervatura centrale, partono delle nervature laterali, secondarie, piuttosto piccole, che si dirigono al margine del lembo, pur ramificandosi e dividendosi in altre più piccole che si intrecciano e si anastomizzano, costituendo un fitto reticolo.

Nel mesofillo, in corrispondenza della schistostela centrale, mancano i tessuti verdi, quindi l'essenza, che però si trova nel fascio fibrovascolare in cellule e vasi sparsi irregolarmente, in predominanza nella regione floematica, ove circolano le linfe elaborate dalla pianta.

Nelle nervature secondarie, che sono le vere collettrici, l'essenza è molto abbondante. I vasi contenenti l'essenza, si portano sotto l'epidermide, senza però sboccare all'esterno. Appaiono specialmente ricchi di essenza dei grandi vasi, abbinati, di cui uno, il più ricco, decorre in mezzo al palizzata, mentre l'altro passa nel tessuto lasso. Questi vasi, che fanno parte delle nervature secondarie e delle terziarie, sono circondati da una guaina di piccole cellule, ricchissime di essenza, che è contenuta in grosse goccioline, che spesso riempiono completamente la cavità cellulare. Da queste passano nei vasi, disponendosi o come goccioline grosse sulle pareti, oppure riempiendo completamente il vaso stesso.

I vasi sunnominati sono per lo più a membrana cellulosica, munita di netti ispessimenti centripeti o, per la massima parte dei casi, centrifughi.

Essi decorrono per tratti rettilinei regolari.

L'epidermide manca di tricoli, sebbene quella inferiore sia granulosa. Gli stomi mancano per lo più di essenza.

Come si disse, grandissima copia di questa si trova in quasi tutte le cellule verdi delle foglioline tenere che avvolgono la sommità dei germogli.

*Picciuolo.* — Il picciuolo brevissimo, appena accenato, dato che le foglie sono sessili, ha un tessuto fondamentale tra il collenchimatico e lo sclerenchimatico; la sua sezione è semilunare, convesso in basso.

In questo tessuto fondamentale sono immersi da 5 a 7 fasci fibrovascolari, col floema in basso, che vanno riunendosi in una schistostele quando entrano

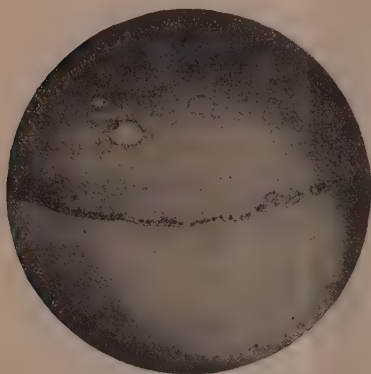


FIG. 3.

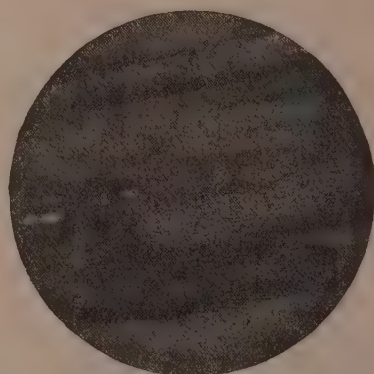


FIG. 4.

nel mesofillo. L'epidermide è maggiormente ispessita nella parte inferiore, dove ha pure due assise di cellule. In queste, anche per osservazione diretta, si nota una grande quantità di essenza. L'essenza si trova poi in quasi tutti i fasci fibro-vascolari. Nel picciuolo delle foglioline apicali, essa occupa pure molte cellule del tessuto fondamentale, il quale ha le membrane meno ispessite.

*Caule* (Fig. 2, 3, 4, 5). Il Caule, cilindrico, di struttura normalissima, contiene una grande quantità di essenza, specialmente quando è in struttura primaria, nel primo anno di vita. Questa si trova allora specialmente nelle cellule epidermiche, dove dà una intensità di reazione simile a quella presentata dall'epidermide fogliare; inoltre si trova nelle cellule verdi subepidermiche del cilindro corticale, mentre manca quasi completamente nel cilindro centrale. Nella regione vascolare si notano dei vasi abbastanza grandi, di struttura analoga a quelli delle foglie, circondati cioè da piccole cellule, che contengono l'essenza, che poi passa nel vaso, il quale spesso è pieno. Questi vasi decorrono secondo l'asse della pianta, presentando poi dei marcati ispessimenti nella membrana, per lo più centrifughi.

Interessante è l'osservazione dell'apice vegetativo di un caule molto giovane, in cui la reazione è presentata da quasi tutte le cellule; nella regione dei nodi poi, l'essenza si porta in forte quantità dalla parte da cui dovrà uscire il nuovo rametto od il piccolo picciuolo fogliare (Fig. 5).

I vasi del caule non sono così separati e distinti come quelli delle foglie.

*Radice* (Fig. 6). La radice della pianta contiene ancora essenza, ma in non grande quantità. Essa manca nella regione epidermica, ed è localizzata nei fasci vascolari, che presentano una struttura analoga a quelli caulinari.

L'endoderme ne è sprovvista, mentre poi si trova nel cilindro centrale, ove sono pure cellule ricchissime di amido e di materiali di riserva.

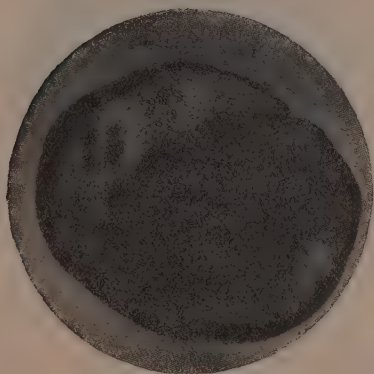


FIG. 5.

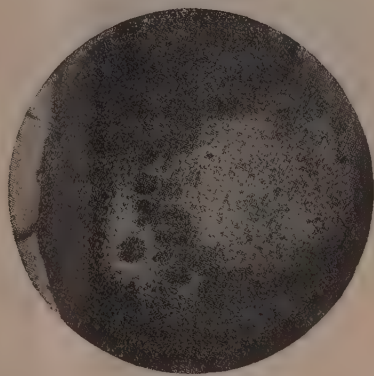


FIG. 6.

L'essenza qui si dispone in piccole cellule e vasi, specialmente lungo i raggi midollari che si delineano nel cilindro centrale.

*Fiore*. — Lo stigma del fiore breve ed espanso, contiene una grande quantità di essenza nella parte superficiale, mentre questa manca nell'interno.

L'ovario in via di sviluppo, dopo la fecondazione, ha epidermide esterna ben sviluppata, con membrana ispessita e cutinizzata. Le cellule epidermiche contengono l'essenza in quantità notevolissima (Fig. 7).

Quando l'ovario è sviluppato, in corrispondenza delle vallecole che solcano la superficie del frutto in maturazione, si trovano delle larghe vitte, o canali resiniferi, uno per vallecola, mentre dalla parte più larga del seme stesso, che è quella che sta attaccata al carpoforo, si trova l'embrione, in mezzo ad altre due vitte. Queste, quando l'ovario è immaturo, ed il seme ha appena cominciato il suo sviluppo, hanno una sezione circolare, che poi viene compressa ad elissi molto schiacciata dall'accrescersi dell'alburno durante la maturazione (Fig. 8).

L'embrione, che, come si disse, è sul lato per il quale il seme si attacca al suo sostegno, contiene una piccola quantità di essenza.

Questa però manca fra le cellule amilifere dell'alburno. Le vitte, a maturazione, contengono dapprima l'essenza, poi una sostanza di aspetto ceroso, gialla, simile, nei caratteri esterni, al prodotto che lascia l'essenza stessa se lasciata all'aria ed alla luce per molto tempo.

L'esocarpio però contiene una forte quantità di essenza, che dà al seme un odore aromatico molto forte, onde fu perfino usato come condimento, analogamente a quanto si fa coi semi di finocchio.

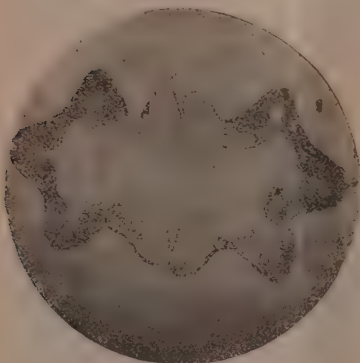


FIG. 7.

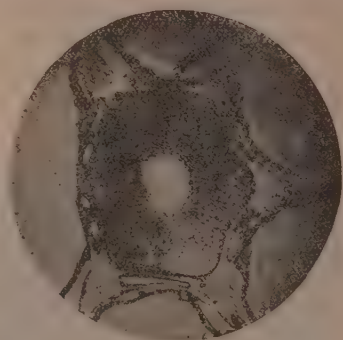


FIG. 8.

#### TECNICA MICROSCOPICA SEGUÌTA NELLE PREPARAZIONI.

*Osservazione diretta.* — L'osservazione diretta delle sezioni fatte in verde, permette di vedere l'essenza qualora ve ne sia molta nell'organo esaminato. Essa ha l'aspetto di goccioline rifrangenti, giallastre. Se si trattano alcune sezioni con un solvente dell'essenza, come alcool, etere, benzol, cloriformio ecc., questa si scioglie, e dall'esame comparativo delle sezioni lavate e delle integre, si può distinguere abbastanza agevolmente la localizzazione dell'essenza.

L'acqua produce nelle goccioline di olio essenziale un leggero intorbidamento. Questo metodo si presenta abbastanza bene nel caso nostro, in cui non era presente alcun olio grasso, perchè in questo caso non si sarebbe distinto quale fosse l'olio grasso e quale l'essenziale.

*Acido osmico* <sup>(1)</sup>. — L'acido osmico è il reattivo più usato e da maggior tempo nella ricerca microchimica degli olii essenziali. Esso più propriamente è una soluzione del tetrossido di Osmio ( $OsO_4$ ).

Il tetrossido di osmio viene ridotto ad osmio metallico, nero, finamente suddiviso, dall'olio essenziale, come si può agevolmente vedere mettendo in

<sup>(1)</sup> Charabot et Gatin, *Le parfum chez la plante*, pag. 159.



una provetta una gocciola di essenza con un poco di acido osmico. Questo precipita come una minutissima polvere nera, formata da osmio.

Questa reazione però è data dagli olii grassi ad acido non saturo, dai tannini e dal protoplasma vivente.

Si può tuttavia, usando una soluzione di tetrossido di osmio più diluita <sup>(1)</sup>, al  $\frac{1}{2}$  ‰, e facendo agire solo per pochi minuti sulla sezione questa soluzione, indi lavando con cura la sezione stessa a grand'acqua, evitare la colorazione data dal protoplasma vivente.

Se si fa agire l'acido osmico in queste condizioni sopra delle sezioni lavate con un solvente dell'essenza, non si ha più colorazione.

*Sudan III* (Amido-azo-benzene-azo-beta-naftolo). — Questo reattivo fu nel 1898 introdotto in istologia vegetale da Buscaglioni.

È una sostanza colorante artificiale, che si scioglie negli olii grassi ed essenziali, da cui poi non si può più separare. Esso colora anche le resine, la cutina e la suberina. Si usa in soluzione alcoolica acquosa al  $\frac{1}{2}$  ‰.

Con questo non si differenziano le gocciole di essenza, ma si colora vivamente il contenuto citoplasmatico delle cellule che la contengono.

*Reattivo di Mesnard*. — Col reattivo di Mesnard si distinguono gli olii essenziali dagli olii grassi e dai tannini.

Si trattano le sezioni sottili col reattivo di Braemer, che ha la seguente composizione:

|                                              |        |
|----------------------------------------------|--------|
| Soluzione satura di Tungstato di sodio . . . | Cmc. 1 |
| "      "      " Acetato di sodio . . .       | " 2    |
| Acqua distillata . . . . .                   | " 10   |

I tannini vengono precipitati in giallo fulvo. Le sezioni così trattate, si lavano a grand'acqua, e si espongono ai vapori di acido cloridrico in una piccola camera umida, composta di un piccolo anello di vetro attaccato sopra ad una lastrina portaoggetti e con una lastrina coprioggetti che fa da coperchio. Quasi immediatamente le essenze appaiono come dei globetti sferici, dall'aspetto oleoso e colorate in giallo d'oro, spesso con riflessi verdastri. Questa reazione, molto netta, dura poco, ed in capo a cinque minuti sparisce.

È utile fare pure sopra alcune sezioni le solite reazioni microchimiche che possono servire per una più netta distinzione dei tessuti e dei contenuti cellulari.

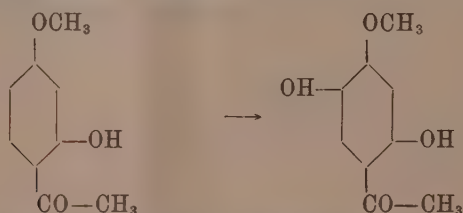
(<sup>1</sup>) Dott. Blondel.

Chimica. — *Sopra alcuni derivati dell'ossidrochinone* <sup>(1)</sup>.  
Nota V di G. BARGELLINI e S. AURELI, presentata dal Socio E. PATERNO.

Comunichiamo in questa Nota una serie di ricerche che abbiamo fatte per preparare sinteticamente alcuni ossichetoni derivati dell'ossidrochinone, partendosi da composti meno ossigenati e cercando di introdurre direttamente un nuovo ossidrile fenico nella loro molecola. Abbiamo raggiunto questo scopo mettendo a profitto la speciale maniera di agire dei persolfati sopra i fenoli *in soluzione alcalina*.

È noto <sup>(2)</sup> che in queste condizioni *entra un nuovo ossidrile fenico in posizione para a quello già presente nella molecola: se la posizione para è occupata da qualche sostituyente, il nuovo ossidrile entra in posizione orto a quello che già vi si trovava*.

Ora, facendo agire noi un persolfato sull'etere 4-metilico del 2-4-diossacetofenone (peonolo), si poteva avere speranza di giungere ad un etere 4-metilico del 2-4-5-triossi-acetofenone:



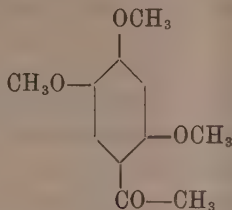
si poteva inoltre avere la maniera di constatare se per azione dei persolfati venisse o no ossidata anche la catena laterale, e si poteva infine osservare nello stesso tempo se il gruppo  $\text{—O—CH}_3$  esercitasse qualche influenza direttiva sul nuovo ossidrile fenico che entra nella molecola, in modo da fargli prendere una posizione diversa da quella che ci si potrebbe aspettare secondo la regola generale sopra esposta.

Per azione del persolfato di potassio o di ammonio sul peonolo in soluzione alcalina nelle più diverse condizioni (a freddo o a caldo, per poche ore oppure per più giorni, in presenza o no di sali di ferro ecc.), noi ottenemmo sempre un *unico* composto della formula  $\text{C}_9\text{H}_{10}\text{O}_4$ , fusibile a  $164^\circ$ , il quale è un etere monometilico di un triossi-acetofenone. Eterificando questo con solfato dimetilico, avemmo (insieme con un etere dimetilico  $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}_4$  fusibile

<sup>(1)</sup> Lavoro eseguito nell'Istituto Chimico della R. Università di Roma.

<sup>(2)</sup> Elbs, J. pr. Ch. (2) 48, 179 (1893). D. R. P. 81068, B., 28, R., 666 (1895). D. R. P. 81297, B., 28, R., 692 (1895). D. R. P. 81298, B., 28, R., 693 (1895). Bamberger e Czerkis, J. pr. Ch. (2) 68, 480 (1903). Kumagai e Wollfenstein, B., 41, 297 (1908).

a 114°-115°) l'etere trimetilico del 2-4-5-triossi-acetofenone, fusibile a 101°-102°,



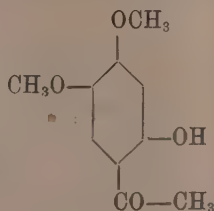
perfettamente identico a quello descritto da Bargellini e Avrutin <sup>(1)</sup> e da Reigrodski e Tambor <sup>(2)</sup>

Ciò dimostra che per azione del persolfato, il peonolo era stato trasformato in etere 4-metilico del 2-4-5-triossi-acetofenone: cioè, secondo la regola generale sopra riportata, il nuovo ossidril fenico era entrato in posizione para a quello già esistente nella molecola, senza che la presenza del gruppo —O—CH<sub>3</sub> in posizione 4 fosse di impedimento e senza che la catena laterale —CO—CH<sub>3</sub> venisse affatto ossidata.

Questa nuova maniera di sintesi del 2-4-5-trimetossi-acetofenone dal peonolo costituisce inoltre una chiara dimostrazione della formula di questo chetone, la cui costituzione, del resto, si poteva considerare come stabilita con sicurezza dalla sua ossidazione ad acido asaronico, eseguita da Bargellini e Avrutin.

Abbiamo già cominciato una serie analoga di esperienze, partendosi invece dal 4-metossi-2-ossi-propiofenone e seguendo la medesima via, per ottenere il 2-4-5-trimetossi-propiofenone e dare così una dimostrazione sicura della costituzione di questo chetone, che per altra via non ci è finora riuscita.

Riguardo all'etere dimetilico, fusibile a 114°-115°, ottenuto dall'etere monometilico per parziale eterificazione (insieme con l'etere trimetilico), crediamo giusto attribuire ad esso la formula di etere 4-5-dimetilico del 2-4-5-triossi-acetofenone

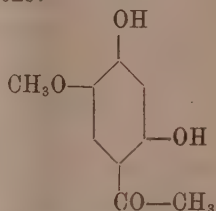


perchè da molti esempi che si ritrovano nella letteratura chimica, è da dedursi che gli ossidril in posizione orto alle catene laterali sono quelli più difficilmente eterificabili.

<sup>(1)</sup> Bargellini e Avrutin, Gazz. Chim. Ital., 40 (2), 342 (1910).

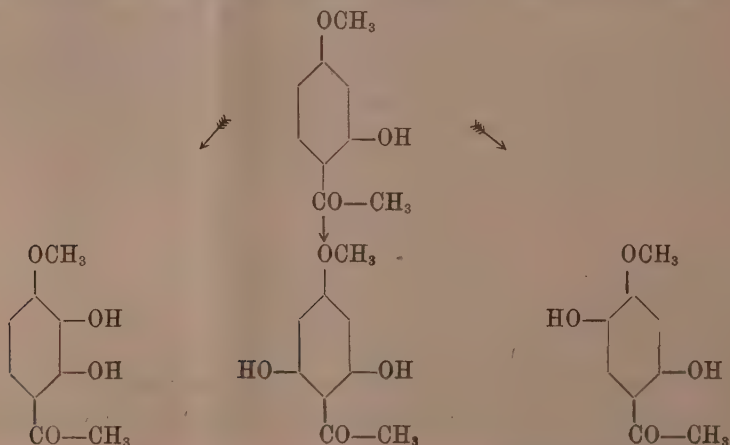
<sup>(2)</sup> Reigrodski e Tambor, B., 43, 1964 (1910).

Noi volemmo poi eseguire la saponificazione del 2-4-5-trimetossi-acetofenone (preparato dall'ossidrochinon-trimetiletere) in soluzione acetica con  $\text{HBr}$  ( $d = 1,47$ ) secondo le indicazioni di Störmer <sup>(1)</sup>. Come prodotto *unico* della reazione ottenemmo un altro etere monometilico del 2-4-5-triossi-acetofenone, fusibile a  $166^\circ$ . A questo composto — differente, anche per l'aspetto cristallino e per le proprietà dell'acetilderivato, dall'etere 4-metilico del 2-4-5-triossi-acetofenone — è da attribuirsi la formula di etere 5-metilico dello stesso 2-4-5-triossi-acetofenone:



e ciò d'accordo con le osservazioni di Störmer che notò che gli ossimetili in posizione orto e para alle catene laterali vengono saponificati facilmente, mentre una grande resistenza alla saponificazione offrono gli ossimetili che stanno in posizione meta.

È interessante notare che, facendo agire il perossido di sodio sulla soluzione alcalina di peonolo, tutto il peonolo resta inalterato, mentre per azione dell'acqua ossigenata sul peonolo in soluzione acetica, si ottiene una mescolanza di diversi composti che sono probabilmente tutti e tre gli isomeri teoricamente prevedibili (eteri 4-metilici dei triossi-acetofenoni) che dal peonolo si possono avere per introduzione di un nuovo ossidrile fenico nella molecola:



Continuiamo questo studio dell'azione dell'acqua ossigenata sul peonolo, che sarà oggetto di una prossima Comunicazione.

(<sup>1</sup>) Störmer, B., 41, 321 (1908).



PARTE SPERIMENTALE.

*4-metossi-2-ossi-acetofenone.* - *Peonolo.* — Fu preparato per azione del solfato dimetilico sul resacetofenone in soluzione alcalina. Distillato in corrente di vapore e poi cristallizzato dall'alcool diluito, fonde a 50°.

*Azione dei persolfati sul peonolo.* — In una soluzione di gr. 26 di idrato sodico in 200 cc. di acqua furono disciolti 10 gr. di peonolo, e vi fu aggiunta poi una soluzione di gr. 1 di solfato ferroso in 10 cc. di acqua, e infine a poco a poco una soluzione di gr. 35 di persolfato di potassio in 250 cc. di acqua. Il liquido, che diventò subito rosso-scuro, fu lasciato stare a temperatura ordinaria, agitandolo spesso e riscaldandolo leggermente a b.m. per qualche minuto ogni 12 ore. Dopo 4-5 giorni si acidificò con acido solforico diluito, e si distillò in corrente di vapore il peonolo che sempre, più o meno, resta inalterato. Dal liquido rosso-bruno, per raffreddamento, si depositò una sostanza cristallina di colore rossastro, che fu raccolta su filtro: dal liquido filtrato, estraendo con etere, si poté ottenere un'altra piccola quantità della medesima sostanza. La rendita è di circa 2 gr. quando si opera nelle condizioni sopra descritte.

Abbiamo provato ad adoperare più o meno persolfato; abbiamo usato il persolfato di ammonio invece che quello di potassio; abbiamo impiegato 5 gr. di solfato ferroso invece che un grammo solo; ma, in ogni modo, abbiamo ottenuto lo stesso prodotto, con rendita sempre minore. Provammo ancora a non aggiungere affatto solfato ferroso, oppure ad usare invece allume ferrico; riscaldammo la mescolanza dei reagenti per circa 1-2 ore a b.m.; rendemmo alcalino il liquido con ammoniaca invece che con idrato sodico o potassico; variammo insomma in mille modi le condizioni della reazione, ma sempre ottenemmo più della metà del peonolo inalterato e mai più di gr. 1-1  $\frac{1}{2}$  di prodotto. La rendita migliore l'avemmo nelle condizioni sopra descritte.

Il prodotto greggio della reazione fu fatto cristallizzare più volte dall'acqua bollente, da cui l'avemmo infine in scagliette bianche, sempre con leggero colorito giallastro, col punto di fusione costante 164°.

All'analisi dette i seguenti risultati:

Sostanza gr. 0,2472 : CO<sub>2</sub> gr. 0,5343 ; H<sub>2</sub>O gr. 0,1218.

Donde per cento, trovato : C 58,94 ; H 5,47.

Per C<sub>9</sub>H<sub>10</sub>O<sub>4</sub>, calcolato : C 59,34 ; H 5,49.

Questo *4-metossi-2-5-diossi-acetofenone* è facilmente solubile nell'alcool e nell'acido acetico; si scioglie a caldo nel benzolo, nell'acetone e nel clorformio. Nell'acido solforico concentrato si scioglie con colorazione gialla verdastra. La sua soluzione acquosa dà, con cloruro ferrico, una colorazione rossa.

*Acetilderivato.* — Fu preparato col metodo ordinario. Cristallizza dall'acqua bollente in piccoli aghetti bianchi fusibili a 118°-119°.

Fu seccato a 100° e analizzato.

Sostanza gr. 0,2136 : CO<sub>2</sub> gr. 0,4603 : H<sub>2</sub>O gr. 0,0997.

Donde per cento, trovato : C 58,77 : H 5,19

Per C<sub>13</sub>H<sub>14</sub>O<sub>6</sub>, calcolato : C 58,64 : H 5,26.

Si scioglie facilmente nell'alcool, nel benzolo, nell'acetone e nel cloriformio: è quasi insolubile nell'etere di petrolio.

*Benzoilderivato.* — Cristallizzato dall'alcool diluito, è una polvere cristallina bianca-giallastra, fusibile a 215°.

*Eterificazione del 4-metossi-2-5-dioossi-acetofenone.* — Ad una soluzione di gr. 1 di sodio metallico in 50 cc. di alcool metilico furono aggiunti gr. 2 di 4-metossi-2-5-dioossi-acetofenone fusibile a 164°. Questo si disciolse subito con colorazione rossa-bruna. In questa soluzione furono versati 5 cc. di solfato dimetilico: si ebbe così viva reazione e forte riscaldamento. Quando questo fu cessato, si aggiunsero 100 cc. di soluzione di idrato sodico al 5 % e si fece distillare a bm. l'alcool metilico. Il liquido che rimase, dopo raffreddamento, fu estratto con etere. Nel liquido alcalino rimase disciolto l'etere dimetilico del triossi-acetofenone.

L'etere, distillato, lasciò come residuo una sostanza oleosa (gr. 0,5) che dopo pochi istanti diventò solida.

Fatta cristallizzare dall'acqua bollente, l'avemmo in aghetti bianchi fusibili a 101°-102°. Questa sostanza è perfettamente identica al *2-4-5-trimetossi-acetofenone*, che Bargellini e Avrutin e anche Reigrodski e Tambor avevano preparato per azione del cloruro di acetile sull'ossiidrochinon-trimetiletere in presenza di cloruro di alluminio sublimato. Fra le altre prove che facemmo per accertarne in maniera sicura l'identità, lo condensammo con aldeide auisica e con aldeide veratrica in soluzione alcoolica in presenza di KOH al 45 %, ricavandone i due corrispondenti calconi identici a quelli descritti da Bargellini e Avrutin, e cioè il *4-2'-4'-5'-tetrametossi-calcone*, fusibile a 123°-124°, e il *3-4-2'-4'-5'-pentametossi-calcone*, fusibile a 158°<sup>(1)</sup>.

*4-5-dimetossi-2-ossi-acetofenone.* — Il liquido, dal quale con etere era stato estratto il trimetossi-acetofenone, fu acidificato con acido solforico ed estratto con etere. Dopo aver distillato l'etere, rimase come residuo una sostanza solida rossastra, la quale fu fatta cristallizzare dall'acqua bollente con carbone animale. Per raffreddamento si depositò dal liquido filtrato una sostanza in bellissimi aghi bianchi, un po' giallastri. Dopo altre cristallizzazioni dall'acqua bollente, l'ottenemmo col punto di fusione costante 114°-115°.

La sostanza fu seccata a 100° e analizzata:

Sostanza gr. 0,2430 : CO<sub>2</sub> gr. 0,5449 ; H<sub>2</sub>O gr. 0,1292.

<sup>(1)</sup> Nella indicata Nota di Bargellini e Avrutin, per errore di stampa, fu riportato il punto di fusione 155°.

Donde per cento, trovato : C 61,15 ; H 5,90.

Per  $C_{10}H_{12}O_4$ , calcolato : C 61,22 ; H 6,12.

Si scioglie molto facilmente nell'alcool, nel benzolo e nell'acetone. La sua soluzione acquosa dà con cloruro ferrico una colorazione verde.

Questo 4-5-dimetossi-2-ossi-acetofenone, in soluzione alcalina, per azione del solfato dimetilico, si trasforma in 2-4-5-trimetossi-acetofenone, fusibile a 101°-102°.

*Acetilderivato.* — Cristallizzato da una mescolanza bollente di alcool e acqua a parti eguali, si ha in piccoli aghetti bianchi, fusibili a 146°-147°. La loro forma cristallina è caratteristica, perchè, osservati al microscopio, si vedono incurvati.

La sostanza fu seccata a 100° e analizzata.

Sostanza gr. 0,2057 :  $CO_2$  gr. 0,4567 ;  $H_2O$  gr. 0,1074.

Donde per cento, trovato : C 60,55 ; H 5,80

Per  $C_{12}H_{14}O_5$ , calcolato : C 60,51 ; H 5,88.

Questo acetilderivato del 4-5-dimetossi-2-ossi-acetofenone, è poco solubile nell'acqua; più facilmente si scioglie nell'alcool, nel benzolo, nell'acetone e nel cloroformio.

4-4'-5'-trimetossi-2'-ossi-calcone. — Gr. 1,3 di 4-5-dimetossi-2-ossi-acetofenone, furono disciolti in 10 cc. di alcool insieme con gr. 1 di aldeide anisica. A questa soluzione furono aggiunti 3 cc. di soluzione di KOH al 45 %. Dal liquido, che si colorò intensamente in rosso aranciato, dopo due giorni di riposo a temperatura ordinaria, si depositò una sostanza cristallina di color rosso aranciato. Per aggiunta di circa 50 cc. di acqua, questa sostanza, che è probabilmente il sale di potassio del calcione, si disciolse completamente.

Facendo passare una corrente di  $CO_2$  nella soluzione, si depositò una sostanza oleosa giallo-rossastra che dopo poco tempo divenne solida. Fatta cristallizzare dall'alcool diluito, l'avemmo in aghetti rossi fusibili a 130°. Si scioglie facilmente nel benzolo e nell'alcool. Nell'acido solforico concentrato si scioglie con intensa colorazione gialla aranciata.

*Saponificazione del 2-4-5-trimetossi-acetofenone con acido bromidrico.* 2-4-diossi-5-metossi-acetofenone. — Gr. 3,6 di trimetossi-acetofenone, furono disciolti in 15 cc. di acido acetico e alla soluzione furono aggiunti 20 cc. di acido bromidrico ( $d = 1,47$ ). Il liquido fu riscaldato con una piccola fiamma in un palloncino munito di refrigerante a ricadere. Dopo due ore di riscaldamento il prodotto della reazione fu gettato in circa 100 cc. di acqua: la soluzione acquosa fu neutralizzata con bicarbonato sodico e poi fu estratta con etere. L'etere svaporato, lasciò un residuo resinoso rossastro che fu disciolto nell'acqua e fatto bollire con carbone animale. Dal liquido filtrato, per raffreddamento, si depositò una bella sostanza cristallizzata in aghetti bianchi leggermente giallognoli, che furono purificati con altre cristallizzazioni dall'acqua bollente. Fonde a 166°.

La sostanza fu seccata a 100° e analizzata:

Sostanza gr. 0,1672 : CO<sub>2</sub> gr. 0,3618 ; H<sub>2</sub>O gr. 0,0827.

Donde per cento, trovato : C 59,01 ; H 5,49.

Per C<sub>9</sub>H<sub>10</sub>O<sub>4</sub>, calcolato : C 59,34 ; H 5,49.

La sua soluzione acquosa si colora in rosso col cloruro ferrico.

*Acetilderivato.* — Fu purificato facendolo cristallizzare più volte dall'acqua bollente. Lunghi aghi bianchi, fusibili a 127°-128°.

La sostanza fu seccata a 100° e analizzata.

Sostanza gr. 0,2242 : CO<sub>2</sub> gr. 0,4830 ; H<sub>2</sub>O gr. 0,1065.

Donde per cento, trovato : C 58,75 ; H 5,27.

Per C<sub>13</sub>H<sub>14</sub>O<sub>6</sub>, calcolato : C 58,64 ; H 5,26

Questa sostanza, oltre che per il punto di fusione, si differenzia nettamente anche per l'aspetto cristallino dal suo isomero, il derivato biacetilico del 2-5-diossi-4-metossi-acetofenone.

**Chimica fisica.** — *Numeri di trasporto e complessità molecolare* <sup>(1)</sup>. Nota di ARRIGO MAZZUCHELLI, presentata dal Socio E. PATERNÒ.

Si sa l'uso che dei numeri di trasporto elettrolitico può farsi negli studi sulla costituzione dei composti inorganici o sulle loro condizioni di esistenza. Colla presente Nota si mostrerà come, secondo i risultati di alcune recenti teorie, essi possono prestarsi pure a risolvere alcune questioni relative alla polimerizzazione di certi elettroliti.

È ben noto quel che si intende per numero di trasporto: dal punto di vista sperimentale esso esprime il rapporto fra la quantità di anione migrata verso il polo corrispondente sotto l'influenza di una data corrente, e la quantità di elettrolito (per lo più, nitrato di argento) che questa corrente ha decomposto nello stesso tempo (esprimendo, naturalmente, l'una e l'altra in equivalenti), mentre secondo la teoria molecolare esso rappresenta il rapporto fra la mobilità dell'ione a cui il numero si riferisce, e la somma delle mobilità dei due ioni. Se quindi indichiamo con  $n$  il numero di trasporto dell'anione, con  $Q$  gli equivalenti di argento deposti nel voltmetro, con  $g$  gli equivalenti di anione immigrato, che sono poi dati dal quoziente fra i grammi  $g$  di anione immigrato, e il suo equivalente  $e$ , con  $l_a$  ed  $l_c$  le mobilità rispettive dell'anione del catione, avremo le due relazioni:

$$(1) \quad n = \frac{q}{Q} = \frac{g}{eQ},$$

$$(2) \quad n = \frac{l_a}{l_a + l_c}.$$

(<sup>1</sup>) Lavoro eseguito nell'Istituto chimico della R. Università di Roma.



L'equivalente che qui figura è l'equivalente elettrochimico, cioè la quantità che, nella soluzione, è unita alla stessa quantità di elettricità di un ione monovalente, e questo non sempre coincide collo stechiometrico ma ne è qualche volta un multiplo, nel caso di ionizzazione parziale. Se quindi noi, basandoci sulle sole formule stechiometriche, gli attribuiamo un valore minore del vero, otterremo un numero di trasporto troppo elevato di altrettanto, ovvero, dal punto di vista della teoria molecolare, verremo ad attribuire all'ione in questione una mobilità troppo grande, che non sarà difficile a riconoscere in seguito alle relazioni che gli studi del Kohlrausch, del Bredig e di tanti altri hanno permesso di stabilire fra mobilità e costituzione.

Sino a poco tempo fa, questo criterio puramente qualitativo era il solo a cui si potesse ricorrere per giudicare se il valore della mobilità di un ione stava in relazione colla complessità della sua formula, ma in questi ultimi anni si è trovato il modo di farsi una idea, almeno approssimata, della mobilità di un dato ione dalle sole proprietà intrinseche della sostanza che lo fornisce e del solvente, e da considerazioni fisiche di carattere generale, senza bisogno di ricorrere a criteri di analogia. Alludo ai lavori di Einstein <sup>(1)</sup> il quale ha mostrato che la mobilità delle molecole, quale risulta dai fenomeni della diffusione e della conducibilità elettrolitica, può calcolarsi con discreta approssimazione applicando loro la formula che lo Stokes trovò per rappresentare il movimento di una sfera entro un liquido viscoso, ed attribuendo loro la stessa densità che ha allo stato puro la sostanza che si trova in soluzione (o, nel caso di ioni, una di composizione simile). Anche ultimamente ne è stata data una nuova prova dal Lorenz <sup>(2)</sup> il quale, ricalcolando, inversamente, dalla mobilità degli ioni monoatomici il loro diametro, ha trovato, come media, un valore poco diverso da quello che indica la teoria cinetica dei gas. In formule, la mobilità sarebbe data da

$$(3) \quad l = \frac{F}{N \cdot 6\pi\eta e},$$

dove  $F$  è la forza che agisce su una gr. molecola,  $N$  il numero di Avogadro (quantità di molecole contenute in una gr. molecola),  $\eta$  il coefficiente di attrito interno del liquido,  $e$  il raggio della molecola, supposta sferica, che, se è  $M$  il peso di una gr. molecola (o gr. ione) e  $S$  il suo peso specifico, è dato, come è ovvio, da

$$(4) \quad e = \sqrt[3]{\frac{3}{4\pi} \cdot \frac{M}{SN}}.$$

<sup>(1)</sup> Se ne può vedere un riassunto elementare nella Z. f. Elektroch., X, 236.

<sup>(2)</sup> Z. f. phys. Chem., 73, 1910, 252.

Se, per tal modo, la (1) e la (2) vengono a stabilire una relazione fra il peso equivalente attribuito ad un ione e la sua mobilità relativa, cioè riferita a quella dell'altro ione (da cui poi la assoluta), e d'altra parte le (3) e (4) stabiliscono una relazione fra la mobilità dell'ione e il suo peso molecolare, allora è ovvio che dall'insieme delle quattro equazioni potremo dedurre una relazione fra il peso molecolare e l'equivalente dell'ione in questione, cioè dedurne il grado di polimerizzazione.

Precisiamo tutto ciò con formule, supponendo anzitutto che sia conosciuta con un certo grado di sicurezza la valenza dell'ione, ma non ne sia noto il peso molecolare e perciò l'equivalente elettrochimico. Il caso è meno paradossale di quanto apoarisce a prima vista: considerando infatti un acido debole e polimerizzato, in grado non precisato, come sarebbe l'acido metafosforico, molibdico, poliaspartico, potrà presuppersi, almeno in via preliminare e come ipotesi di lavoro, che nelle soluzioni più concentrate, per analogia con quanto si è osservato per gli acidi organici polibasici, sia dissociato un solo ione idrogeno, o al più due (come, nel caso dell'ac. molibdico, appare più probabile). Per fissare le idee, ammetteremo un ione solo. Se indichiamo allora con  $\alpha$  il grado di polimerizzazione, e con  $e$  il peso equivalente minimo, quale può dedursi per via chimica, il peso molecolare dell'ione sarà  $M = \alpha e$ , onde il raggio dell'ione secondo la (4) diviene

$$e = \sqrt{\frac{3}{4\pi} \frac{\alpha e}{SN}}$$

e questo valore sostituito nella (3) ci dà per la mobilità

$$l_a = \frac{F}{N \cdot 6\pi\eta \sqrt[3]{\frac{3}{4\pi} \frac{\alpha e}{SN}}}$$

Con  $F$  si intende qui la forza da cui è sollecitato un gr. ione monovalente che si trovi in un campo elettrico della intensità di un Volta.cm<sup>-1</sup> (se l'ione fosse 2—, o in generale  $\nu$ -valente occorrerebbe porre  $2F$  o rispettivamente  $\nu F$ ). Con ciò è definita la mobilità calcolata a priori: per quanto concerne quella sperimentale, essa è data, secondo la (2), in funzione della mobilità  $l_c$  del catione (qui, idrogeno) e del numero di trasporto anodico mediante la formula

$$l_a = l_c \frac{n}{1-n}$$

ma il valore di questo ultimo dipende dal valore assegnato all'equivalente elettrochimico, che qui, supponendo trattarsi di un ione monovalente, coincide col peso molecolare  $\epsilon \alpha$ , cioè dipende, in ultima analisi, dal valore del

grado di polimerizzazione  $\alpha$ , secondo la formula (che risulta direttamente dalla (1))

$$n = \frac{g}{Qa\varepsilon}.$$

Questo valore sostituito nella equazione precedente dà

$$l_a = l_c \frac{g}{Qa\varepsilon - g}$$

e uguagliando le due espressioni di  $l_a$  si ha infine

$$\frac{F}{N \cdot 6\pi\eta \sqrt[3]{\frac{3}{4\pi} \frac{a\varepsilon}{SN}}} = l_c \frac{g}{Qa\varepsilon - g},$$

da cui può ricavarsi  $\alpha$ . Se infatti scriviamo, per semplificare,

$$\frac{F}{N \cdot 6\pi\eta \sqrt[3]{\frac{3}{4\pi} \frac{\varepsilon}{SN}}} = D, \quad l_c g = L, \quad Q\varepsilon = G$$

abbiamo:

$$\frac{D}{a^{\frac{1}{3}}} = \frac{L}{G - a}$$

ovvero

$$GDa - Dg = La^{\frac{1}{3}}$$

equazione di terzo grado rispetto a  $a^{\frac{1}{3}}$ , da cui si ottiene  $a$ . E non è neppure necessario di eseguire la serie un po' lunga di calcoli che ogni equazione di terzo grado richiede: basta infatti tener presente che secondo la teoria molecolare  $\alpha$  non può essere che un numero intero (e anzi, nel caso dell'acido molibdico, un numero pari), per vedere che possiamo limitarci a dare nella equazione numerica

$$GDa - Dg - La^{\frac{1}{3}} = b$$

successivamente ad  $a$  i valori  $1, 2, \dots, n$ , per dedurne che quel valore di  $a$  che rende  $b$  0 (o piuttosto, per tener conto dell'incertezza dovuta agli errori sperimentali, e alla semplificazione delle premesse, che dà per  $b$  il valore minimo in misura assoluta) rappresenta la soluzione fisica di questa equazione, cioè il grado di polimerizzazione cercato. In pratica poi il grado di sicurezza con cui potrà accertarsi  $\alpha$  dipenderà oltre che dalla precisione della determinazione sperimentale di  $n$ , dalla approssimazione con cui si verificano le altre premesse: esistenza quasi esclusiva di ioni mono- o biva-

lenti, coincidenza del volume dell'ione con quello calcolato, che di necessità si basa sempre su considerazioni un po' elastiche, ecc. Ma non è inutile notare che, in circostanze favorevoli, quando cioè intorno a una data concentrazione esistano in misura preponderante ioni di una sola valenza  $v$ , e in un'altra diversa, ma ancora accessibile alle misure sperimentali, di valenza  $v_1$ , le formule precedenti danno il modo di riconoscere anche queste valenze. Infatti nel primo caso le formule precedenti divengono, come è facile riconoscere,

$$n = \frac{gv}{Qa\varepsilon} \quad , \quad l_a = l_c \frac{gv}{Qa\varepsilon - gv} \quad , \quad l_a = \frac{Fv}{N \cdot 6\pi\eta \sqrt[3]{\frac{3}{4\pi} \frac{a\varepsilon}{SN}}} \quad ,$$

e analoghe espressioni si avrebbero per gli anioni di valenza  $v_1$ , e dall'insieme di queste formule, utilizzando ovvie relazioni stechiometriche fra  $v$ ,  $v_1$ ,  $a$ , sarà possibile dedurre i valori di tutti e tre, con procedimenti algebrici analoghi a quello sopra riportato e che è inutile stare a svolgere per esteso, perchè non presentano difficoltà generali, e nei singoli casi sono ancora suscettibili di ulteriori semplificazioni.

Piuttosto, merita di esser considerato l'altro caso limite, in cui l'equivalente elettrochimico  $e$  dell'anione sia noto, ma non se ne conosca la valenza  $a$ , o se vuolsi il peso molecolare. Tale sarebbe il caso per un sale alcalino di un acido polimerizzato, dove per lo più si ritiene che tutti gli atomi metallici si dissocino contemporaneamente. In questo caso la formula di Stokes-Einstein diviene

$$l_a = \frac{aF}{N \cdot 6\pi\eta \sqrt[3]{\frac{3}{4\pi} \frac{ae}{SN}}} \quad ,$$

poichè qui il peso molecolare è  $M = ae$ , mentre il fattore  $a$  si trova anche al numeratore perchè qui la valenza elettrochimica coincide con quella chimica, cioè col grado di polimerizzazione. Per la stessa ragione il numero di trasporto è qui dato direttamente dalla (1) senza bisogno di precisare  $a$ , e da essa deduciamo

$$l_a = l_c \frac{n}{1 - n}$$

e infine

$$l_c \frac{n}{1 - n} = \frac{aF}{N \cdot 6\pi\eta \sqrt[3]{\frac{3}{4\pi} \frac{ae}{SN}}} \quad .$$



La formula è del tipo  $A = Ba^{\frac{2}{3}}$ , ove A, B sono grandezze numeriche, onde facilmente può ricavarsene  $a$ , con maggiore o minor precisione, al solito, a seconda delle circostanze.

Le considerazioni qui esposte potranno trovare applicazione specialmente nel caso di acidi deboli e fortemente polimerizzati, cioè a peso molecolare assai elevato, anche se dovesse esser tale da impartire all'ione il carattere colloide <sup>(1)</sup> che nel caso attuale, nonchè una difficoltà, deve anzi costituire un vantaggio, poichè l'applicazione della formula di Stokes diventa tanto più legittima e meno soggetta a obiezioni, quanto maggiori sono le dimensioni della particella sospesa nel liquido. Ciò soprattutto per quanto concerne il primo caso, di ioni monovalenti o almeno a valenza bassa, mentre nel caso di ioni polivalenti si può fino da ora prevedere che le relazioni saranno meno semplici di quanto è sopra accennato, e massime là dove il peso molecolare non è molto alto. Infatti già da tempo il Wegscheider <sup>(2)</sup> ha fatto osservare che nel caso degli acidi organici la mobilità degli ioni  $n$ -valenti non è superiore di  $n$  volte a quella degli ioni monovalenti di ugual numero di atomi, ma di molto meno, quasi che coll'entrata di nuove cariche si aumenti il volume dell'ione (forse, come suppone il Wegscheider, per ripulsione elettrostatica fra gli atomi a cui sono uniti i nuovi elettroni). Ad ogni modo, un paragone fra i valori dati dalla esperienza e quelli previsti dalla formula di Stokes-Einstein non sarà privo di interesse.

Alcune applicazioni di questi concetti a casi determinati saranno rese note in seguito.

### Mineralogia. — *Baddeleyite e pirrite del Monte Somma* <sup>(3)</sup>.

Nota preliminare di FERRUCCIO ZAMBONINI, presentata dal Socio G. STRUEVER.

In un blocco di sanidinite particolarmente ricca in zircone ed interessante per la presenza di bei cristallini di ortite, ho recentemente rinvenuto due minerali, notevoli per la loro composizione e la loro rarità, la baddeleyite e la pirrite, finora non osservati nè al Monte Somma, nè al Vesuvio, e nemmeno, anzi, in altre località italiane <sup>(4)</sup>. Nella presente Nota preliminare darò un cenno brevissimo di questi due minerali, allo scopo di pren-

<sup>(1)</sup> *Sopra la esistenza di ioni colloidali*, vedasi Biltz, Z. f. phys. Chem., 73, 1910, 481-512.

<sup>(2)</sup> Monatsh., 23, 1902, 610.

<sup>(3)</sup> Lavoro eseguito nell'Istituto di mineralogia della R. Università di Palermo.

<sup>(4)</sup> La pirrite dell'Elba fu riconosciuta per microlite dal Corsi.

dere data del loro ritrovamento. La descrizione completa verrà pubblicata in una Appendice alla mia *Mineralogia vesuviana*.

Tanto la baddeleyite, che la pirrite, sono state rinvenute in piccoli cristalli impiantati sul sanidino di alcune geodi del blocco ricordato, e rappresentano le formazioni più recenti.

La baddeleyite si presenta sotto forma di cristallini isolati o riniti in fascetti, costantemente allungati secondo l'asse  $c$  e tabularissimi secondo il pinacoide  $\{100\}$ . Le forme osservate sono le seguenti:  $a$   $\{100\}$ ,  $c$   $\{001\}$ ,  $m$   $\{110\}$ ,  $q$   $\{011\}$ ,  $r$   $\{101\}$ , delle quali le prime quattro sono sempre presenti, mentre l'ultima è rara. Frequentissimi sono i geminati di contatto secondo la legge: asse di geminazione la normale a  $\{100\}$ : non rari anche sono i geminati nei quali l'asse di geminazione è normale ad una faccia di  $\{110\}$ . La baddeleyite vesuviana permette misure assai precise e concordantissime, tanto che mi riservo di calcolare delle nuove costanti per il minerale: nella tabella che segue ho riunito alcuni pochi degli angoli misurati, confrontati con quelli dedotti dalle costanti che Hussak ha calcolato per la baddeleyite del Brasile.

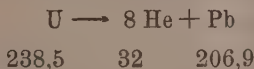
| Spigoli misurati                | Media delle misure | Calc.                |
|---------------------------------|--------------------|----------------------|
| (100):(110)                     | 44°15'             | 44°17' $\frac{1}{2}$ |
| (110):(1 $\bar{1}$ 0)           | 88 31              | 88 35                |
| (001):(100)                     | 80 52              | 81 14 $\frac{1}{2}$  |
| ( $\bar{1}$ 00):( $\bar{1}$ 01) | 70 3               | 69 41                |
| (001):(021)                     | 45 4 $\frac{1}{4}$ | 45 18 $\frac{1}{2}$  |
| (100):(021)                     | 83 22              | 83 51                |

La baddeleyite vesuviana presenta sfaldatura secondo  $\{001\}$ ,  $\{010\}$  e  $\{110\}$ . Alcuni cristallini sono quasi incolori; altri di colore verde assai scuro: i più comuni sono di colore verdolino chiaro. Per le proprietà ottiche ed i caratteri chimici si ha accordo con la baddeleyite del Brasile. Microchimicamente ho accertato la presenza del zirconio nel minerale vesuviano.

La pirrite si presenta in piccolissimi cristallini ottaedrici, isolati o riniti in gruppetti, perfettamente isotropi, di colore bruno-rossiccio per riflessione, giallo-arancio scuro per trasparenza. Le proprietà fisiche e chimiche combinano perfettamente con quelle della pirrite delle sanidinit di San Miguel e del lago di Laach.

**Mineralogia.** — *Sull'applicazione del tenore in uranio e piombo di alcuni minerali alla determinazione dell'età delle rocce che li contengono.* Nota di FERRUCCIO ZAMBONINI, presentata dal Socio G. STRUEVER.

Come è noto, nel 1907, B. B. Boltwood <sup>(1)</sup>, da numerose analisi di minerali uraniferi, esaminate sotto il punto di vista delle quantità relative di uranio, piombo ed elio, fu condotto a concludere che nei minerali primari non alterati, di una stessa formazione, il contenuto in piombo è proporzionale a quello in uranio, e cresce, inoltre, per giacimenti diversi, con l'età dei giacimenti stessi. Il Boltwood emise, in base a ciò, l'ipotesi che il piombo rappresenti il prodotto finale della disintegrazione atomica dell'uranio, giusta la relazione



Per mezzo di Boltwood si veniva, così, in possesso di un metodo, sensibile e semplice, atto a determinare l'età delle formazioni geologiche, età che si poteva considerare come affatto sconosciuta, perchè i numerosi calcoli di vari fisici illustri, poggiati su ipotesi più o meno plausibili, hanno portato a risultati oscillanti entro limiti così estesi, per quel che riguarda l'età in anni delle più antiche rocce della crosta solida della terra, da non poter certo meritare una soverchia fiducia.

Nella via aperta da Boltwood si pose l'on. R. I. Strutt <sup>(2)</sup>, il quale, avendo trovato che la quantità di elio che si forma in un anno da un grammo di uranio corrisponde a  $1,88 \times 10^{-11}$  grammi, e che, quindi, quella di piombo era rappresentata da  $1,22 \times 10^{-10}$  grammi, potè calcolare, ammettendo che questa produzione annuale resti costante, che un grammo-molecola di piombo prenderà il posto di un grammo-molecola di uranio in 8200 anni. Per i casi nei quali la quantità di uranio è considerevole rispetto a quella del piombo formatasi, Strutt stabilì la formula seguente, la quale esprime in anni l'età del minerale nel quale è avvenuta la disintegrazione:

$$\frac{\text{Pb}}{\text{U}} \cdot 8,200 \times 10^6$$

Pb e U rappresentano le quantità percentuali odierne dei due elementi.

<sup>(1)</sup> Amer. Journ. of Sc., 1907, pag. 77.

<sup>(2)</sup> Proceedings of the Royal Society A, 1910, LXXXIV, 388.

In base alla formula surriferita, lo stesso Strutt ed anche altri hanno calcolato l'età di vari minerali, senza, tuttavia, seguire un concetto direttivo cronologico, dal punto di vista geologico. È, forse, per la saltuarietà stessa delle determinazioni, in taluni casi prive di qualunque indicazione sicura intorno alla età geologica dei giacimenti, che le conclusioni che ne sono state tratte sull'età in anni di certi minerali, e delle rocce delle quali essi sono costituenti primari, non hanno soverchiamente richiamato l'attenzione, e non sono state sottoposte ad indagine critica da parte dei mineralisti, per i quali non può essere certo priva di interesse la conoscenza dell'età assoluta dei minerali soggetti alle loro indagini.

La questione è stata negli ultimi mesi ripresa da un allievo dello Strutt, A. Holmes (<sup>1</sup>), il quale appunto si è dedicato al necessario coordinamento cronologico delle determinazioni eseguite da Boltwood, alle quali egli ne ha aggiunta una bella serie, riferentesi ai minerali dei filoni di pegmatite sienitica del bacino di Kristiania, meravigliosamente illustrati da W. C. Brögger (<sup>2</sup>). Holmes ha spinto così innanzi i suoi studi, da giungere a stabilire, in base al rapporto Pb/U, una vera e propria scala geologica, che val la pena di riprodurre integralmente:

| Periodo geologico             | Pb/U    | Milioni di anni |
|-------------------------------|---------|-----------------|
| Carbonifero . . . . .         | 0,041   | 340             |
| Devoniano . . . . .           | 0,045   | 370             |
| Pre-carbonifero . . . . .     | 0,050   | 410             |
| Siluriano o ordoviciano . . . | 0,053   | 430             |
| Pre-cambriano:                |         |                 |
| a) Svezia . . . . .           | { 0,125 | 1025            |
|                               | { 0,155 | 1270            |
| b) Stati Uniti . . . . .      | { 0,160 | 1310            |
|                               | { 0,175 | 1435            |
| c) Ceylon . . . . .           | 0,20    | 1640            |

La pubblicazione di questa scala geologica, che dovrebbe poter servire, secondo il suo autore, ad aiutare i geologi nelle difficoltà che tanto spesso incontrano, mi ha deciso a non tardare oltre a rendere di pubblica ragione alcune osservazioni da me eseguite già da vari anni, sul materiale sperimentale esistente, le quali mostrano come, almeno con le nostre cognizioni attuali, il metodo di Boltwood e Strutt non possa in alcun modo servire a calcolare l'età assoluta delle rocce della terra e, almeno in molti casi, nemmeno quella relativa.

Ed invero, perchè si possa applicare la formula di Strutt, è necessario che il rapporto Pb/U sia costante per tutti i minerali di una data forma-

(<sup>1</sup>) Proceedings of the Royal Society A, 1911, LXXXV, 248.

(<sup>2</sup>) Zeitschr. für Kryst. und Min., 1890, XVI.



zione. Questa considerazione non è certo sfuggita a Holmes, il quale, appunto, assume che questa costanza esista, basandosi principalmente sulle sue proprie determinazioni eseguite sui minerali dei filoni di pegmatite sienitica del bacino di Kristiania. Ora, queste stesse determinazioni di Holmes rappresentano una costanza assai relativa, poichè il rapporto Pb/U oscilla tra 0,041 e 0,068, mentre per due minerali, la nefelina ed il feldspato, sale a 0,400 e 0,500 rispettivamente, tanto che Holmes è costretto ad invocare una possibile influenza del piombo originariamente presente nel magma. Anche non dando alcun peso ai valori così anomali, rispetto agli altri, del rapporto Pb/U per la nefelina ed il feldspato, sta di fatto che i valori estremi ottenuti per gli altri minerali, e che a prima giunta sembrano sufficientemente concordanti, in realtà diversificano tanto, da condurre a due età estreme assai differenti per quei filoni norvegesi. Ed infatti, partendo dal rapporto  $Pb/U = 0,041$  si ottiene una età di 336 milioni di anni: in base all'altro valore 0,068, i milioni di anni diventano 558<sup>(1)</sup>. Il che vuol dire che, seguendo la scala geologica di Holmes, i filoni di pegmatite sienitica del bacino di Kristiania appartengono, secondo il primo valore, al carbonifero; secondo l'altro, invece, sarebbero di 128 milioni di anni più antichi del siluriano. È vero che Holmes ovvia all'inconveniente prendendo la media dei valori da lui ottenuti: ma è evidente che le medie possono farsi soltanto tra misure omogenee, e non tra quelle che differiscono della bellezza di 222 milioni di anni! A tutto ciò è da aggiungere che Holmes non si è occupato che di un numero relativamente piccolo di minerali dei filoni di pegmatite sienitica del bacino di Kristiania: se egli ne avesse studiato degli altri, avrebbe trovato, senza dubbio, delle età ancora più oscillanti per quei filoni. Così, per esempio, la polimignite contiene, secondo l'analisi di Blomstrand, 0,39 % di ossido di piombo, ma punto uranio, o. al più, una quantità piccolissima, sfuggita ad un chimico specialista del valore di Blomstrand: l'età di quel minerale risulterebbe, perciò, straordinariamente antica.

Secondo Holmes, il bacino di Kristiania è particolarmente adatto per accertare l'applicabilità del metodo di Boltwood e di Strutt alla determinazione precisa dell'età delle formazioni geologiche: può già dedursi senz'altro il grado di attendibilità dei milioni di anni calcolati in base al rapporto Pb/U. Tuttavia lo studio delle analisi esistenti di un certo numero di minerali assai importanti dei filoni di pegmatite granitica della Norvegia meridionale, ci mostra in modo ben più evidente che i milioni di anni dedotti dalla formula di Strutt non meritano alcuna fiducia.

I filoni di pegmatite granitica della Norvegia meridionale presentano come minerali accessori primari numerosi ed importanti niobati (e tantalati) e titanoniobati (e tantalati) che contengono quantità spesso discretamente

<sup>(1)</sup> In tutti i calcoli di milioni di anni si danno le cifre arrotondate.

notevoli di uranio ed anche di piombo, dimodochè questi elementi possono determinarsi con precisione: non solo, ma anche i piccoli ed inevitabili errori analitici vengono ad influire in modo non troppo grave sul rapporto Pb/U. Sotto questo punto di vista, i minerali in questione sono assai più adatti, per lo studio della costanza del rapporto Pb/U in una data formazione geologica, dei minerali dei filoni delle pegmatiti sienitiche, esaminati da Holmes, e nei quali il tenore in piombo oscilla tra 0,0003 e 0,0570 %. Inoltre, i minerali dei filoni di pegmatite granitica sono stati analizzati con cura grandissima dall'illustre chimico C. Blomstrand, il quale ha posto attenzione particolare alla determinazione degli elementi presenti in tenue quantità, e specialmente del piombo. Le analisi di Blomstrand, di recente pubblicate da Brögger <sup>(1)</sup>, si riferiscono ai minerali seguenti: Fergusonite di Berg, euxenite di Alve, Blomstrandina di Hitterö e di Arendal, Samarskite di Oedegårdssletten e di Aslaktaket, ittrotantalite di Hattevik. Nell'analisi della ittrotantalite di Berg (?) il piombo risulterebbe assente: ma nel dubbio che sia sfuggito al Blomstrand o non sia stato dosato, di quell'analisi non si terrà alcun conto. Altre analisi utilizzabili sono quella dell'euxenite di Eitland, dovuta a Prandtl <sup>(2)</sup>, l'altra dell'euxenite (?) di Arendal, eseguita da Hofmann e Prandtl <sup>(3)</sup>, nonché quella del nuovo minerale risörite di Risör, che è opera di O. Hauser <sup>(4)</sup>. Lo stesso Hauser <sup>(5)</sup>, insieme con F. Wirth, ha fatto conoscere un'analisi utilizzabile dell'euxenite di Eitland e del policrasio di Saetersdal. Considerando, per ora, questo solo gruppo di analisi, che si riferiscono a minerali abbastanza affini, si ottiene il seguente risultato:

| Minerale               | Località         | Analista                      | Pb/U                | UO <sub>2</sub> +VO <sub>2</sub><br>% | Millioni<br>di anni |
|------------------------|------------------|-------------------------------|---------------------|---------------------------------------|---------------------|
| Euxenite . . . .       | Eitland          | W. Prandtl                    | 0,005               | 12,66                                 | 41                  |
| Blomstrandina . . . .  | Hitterö          | C. Blomstrand                 | 0,016               | 4,01                                  | 131                 |
| Samarskite. . . .      | Oedegårdssletten | "                             | 0,050               | 16,44                                 | 410                 |
| Samarskite. . . .      | Aslaktaket       | "                             | 0,065               | 15,20                                 | 533                 |
| Ittrotantalite . . . . | Hattevik         | "                             | 0,071               | 4,98                                  | 582                 |
| Euxenite . . . .       | Eitland          | O. Hauser et F. Wirth         | 0,080               | 5,64                                  | 656                 |
| Policrasio . . . .     | Saetersdal       | "                             | 0,089               | 5,49                                  | 730                 |
| Euxenite . . . .       | Alve             | C. Blomstrand                 | 0,114               | 5,83                                  | 935                 |
| Blomstrandina . . . .  | Arendal          | "                             | 0,165               | 5,35                                  | 1353                |
| Euxenite . . . .       | Arendal          | K. H. Hofmann<br>e W. Prandtl | 0,268               | 4,37                                  | 2198                |
| Fergusonite . . . .    | Berg             | C. Blomstrand                 | 0,322               | 4,68                                  | 2640                |
| Risörite. . . . .      | Risör            | O. Hauser                     | 2,11 <sup>(6)</sup> | 0,10                                  | 17302               |

<sup>(1)</sup> Die Mineralien der süd-norwegischen Granitpegmatitgänge. I. Niobate, Tantalate, Titanate und Titanoniobate. Kristiania, 1906.

<sup>(2)</sup> Ueber einige neue Bestandteile des Euxenits. Inaug. Diss. München, 1901, pag. 14.

<sup>(3)</sup> Berliner Berichte, 1901, XXXIV, 1064.

<sup>(4)</sup> Zeitschr. für anorg. Chemie, 1908, LX, 230.

<sup>(5)</sup> Berliner Berichte, 1909, XXXXII, 4443.

<sup>(6)</sup> Nella risörite l'ossido di piombo (0,20 %) è in quantità doppia del biossido di uranio (0,10 %).

Uno sguardo a questa tabella basta per dimostrare senz'altro come dal rapporto Pb/U dei minerali indicati sia impossibile trarre una qualsiasi deduzione plausibile sulla loro età. A seconda che si considera l'una o l'altra analisi, i filoni di pegmatite granitica della Norvegia meridionale possono ritenersi o relativamente recentissimi ovvero appartenenti all'antichità più estrema. Come si vede, ce n'è per tutti i gusti e per tutte le teorie.

Nè si giunge a risultati più confortanti se si prendono in esame le analisi di un minerale abbastanza frequente nei ricordati filoni, l'uraninite, e che, quantunque permetta una suddivisione in diverse varietà, pure, per quel che riguarda la percentuale dell'uranio e del piombo, presenta una variabilità assai minore di quella che si osserva, invece, nei minerali sopra elencati. Anche queste uraninita sono state analizzate da chimici valorosi, come Hillebrand, Blomstrand, Lindström, ecc. Dalle analisi di questi studiosi si deducono i valori seguenti:

| Località                   | Analista         | Pb/U  | UO <sub>3</sub> + UO <sub>2</sub><br>% | Millioni<br>di anni |
|----------------------------|------------------|-------|----------------------------------------|---------------------|
| Änneröd (Bröggerite) . .   | C. Blomstrand    | 0,114 | 80,07                                  | 935                 |
| " " . . . . .              | F. W. Hillebrand | 0,127 | 76,76                                  | 1041                |
| Huggenäsken . . . . .      | "                | 0,129 | 78,92                                  | 1058                |
| Skraatorp . . . . .        | "                | 0,134 | 75,88                                  | 1099                |
| Elvestad . . . . .         | "                | 0,142 | 76,10                                  | 1164                |
| Arendal (Cleveite) . . . . | "                | 0,166 | 69,72                                  | 1361                |
| " (Cleveite) . . . . .     | "                | 0,175 | 70,98                                  | 1435                |
| " (Cleveite) . . . . .     | G. Lindström     | 0,187 | 65,93                                  | 1533                |

Sicché, anche considerando un solo minerale eccezionalmente favorevole, si ha una incertezza di ben 600 milioni di anni!

Nè deve credersi che questi risultati così paradossali, ai quali conduce lo studio della composizione di alcuni minerali dei filoni di pegmatite granitica della Norvegia meridionale, sieno isolati ed eccezionali: precisamente lo stesso accade in molte altre località. Così, Boltwood, per i minerali del noto giacimento di gadolinite nella Contea di Llano (Texas) ha fissato il rapporto Pb/U in 0,160. E valori effettivamente prossimi a questo si ottengono dalle analisi di alcuni dei minerali di quel giacimento. Ma se, oltre alla Nivenite ed alla Mackintoshite, noi teniamo conto anche della Fergussonite e della ittrialite, noi otteniamo i risultati che seguono:

| Minerale                | Analista   | Pb/U  | UO <sub>3</sub> + UO <sub>2</sub><br>% | Millioni<br>di anni |
|-------------------------|------------|-------|----------------------------------------|---------------------|
| Nivenite . . . . .      | Mackintosh | 0,167 | 66,64                                  | 1369                |
| Mackintoshite . . . . . | Hillebrand | 0,182 | 22,13                                  | 1492                |
| Ittrialite . . . . .    | "          | 0,514 | 1,64                                   | 4215                |
| Fergussonite . . . . .  | Mackintosh | 0,520 | 3,93                                   | 4264                |

Anche qui la variabilità nei valori esprimanti l'età dei giacimenti è addirittura enorme, poichè i valori estremi distano di circa due miliardi e novecento milioni di anni, il che toglie, naturalmente, ogni serietà ai risultati del calcolo. Notevole è il fatto che i quattro minerali della Contea di Llanos, dal punto di vista del rapporto Pb/U si possono riunire in due gruppi nettamente distinti: su questo torneremo fra poco.

Molto interessante, sotto il punto di vista della incostanza del rapporto Pb/U anche in uno stesso minerale di una data località, è la torianite di Ceylon. Di questo minerale sono state eseguite varie analisi, riferite da Hintze nel suo *Handbuch der Mineralogie* (I, 1670): aggiungendo alle più importanti di esse quella assai completa di E. H. Büchner<sup>(1)</sup>, si ha quanto segue:

| Analista                         | Pb/U  | UO <sub>3</sub> + UO <sub>2</sub><br>% | Milioni<br>di anni |
|----------------------------------|-------|----------------------------------------|--------------------|
| Dunstan e Monat Jones VIII (*) . | 0,086 | 29,20                                  | 705                |
| Blake III . . . . .              | 0,187 | 15,10                                  | 1533               |
| E. H. Büchner . . . . .          | 0,202 | 13,12                                  | 1656               |
| Blake I. . . . .                 | 0,212 | 11,19                                  | 1738               |
| " II . . . . .                   | 0,245 | 12,33                                  | 2009               |

Benchè la torianite di Ceylon provenga tutta dalla formazione granitica di quell'isola, pure il rapporto Pb/U varia entro limiti assai estesi.

Da tutti gli esempi riferiti risulta chiara la impossibilità di adoperare utilmente, almeno nello stato attuale delle nostre cognizioni e dei nostri mezzi, la formula di Strutt per la determinazione dell'età dei minerali e delle rocce, delle quali essi sono costituenti primitivi.

Le cause dei risultati tanto variabili ottenuti con la formula di Strutt, sono di varia natura: alcune dipendono dalla formula stessa, altre dal materiale adoperato, altre, infine, dall'essenza stessa del metodo.

La formula di Strutt richiede, per condurre a risultati esatti, una determinazione così precisa del rapporto Pb/U quale i nostri metodi analitici non possono certo consentirci. Ed invero, il rapporto Pb/U viene moltiplicato, allo scopo di ottenere il numero di anni, per 8200 milioni, il che significa che l'errore di una unità nella terza cifra decimale di Pb/U produce una incertezza di 8200 anni, e l'errore di una unità nella seconda cifra decimale porta l'incertezza a 82 milioni, ossia, secondo la scala di Holmes, non ci permette più di distinguere il siluriano dal carbonifero. Nè, almeno per le

(<sup>1</sup>) Chemical News, 1906, XCIV, 233.

(\*) Il numero si riferisce alla tabella delle analisi di torianite, data da Hintze:



analisi eseguite con quantità non troppo grande di minerale, noi possiamo considerare eccessivo l'errore di una unità nella seconda decimale, la quale al contrario, come è ben noto, non ci serve, nei casi più favorevoli, che ad assicurarci della precisione della prima. Una esattezza maggiore può ottenersi soltanto adoperando quantità cospicue di sostanza, come ha fatto, per esempio, Holmes; ma allora si incappa nell'altra gravissima difficoltà di avere materiale del tutto puro; se la purezza non è assoluta, o non viene, per lo meno, rigorosamente fissata, con le indagini microscopiche e chimiche, la natura e la composizione delle sostanze incluse nel minerale in esame, la precisione nella determinazione del rapporto Pb/U diviene puramente illusoria <sup>(1)</sup>.

Ancor più gravi sono le considerazioni che si riferiscono alla natura della maggior parte dei minerali studiati finora per stabilire l'età delle rocce eruttive antiche. Perchè l'età risulti esatta, bisogna ricorrere a minerali che sieno costituenti primari di quelle rocce e che, dall'epoca della loro formazione fino ai giorni nostri, non abbiano subito, nella loro composizione, altre modificazioni che quelle dipendenti dalle disintegrazioni atomiche. Ora, per la gran maggioranza dei minerali finora esaminati delle rocce eruttive antiche, questa seconda e fondamentale condizione non è verificata affatto. Quasi tutti quei minerali, infatti, hanno subito, dopo la loro formazione, un profondo cambiamento di stato: sono diventati, cioè, amorfi; hanno assai spesso perduto ogni traccia della loro primitiva forma cristallina, e, mentre in origine erano con tutta probabilità completamente o quasi anidri, oggi contengono quantità considerevoli di acqua. I minerali che hanno subito questa trasformazione, detta metamittica, non rappresentano, perciò, che delle pseudomorfi dei composti primitivi, nelle quali la composizione originaria è di solito più o meno modificata, anche a prescindere dall'acqua. Proprio a questi minerali metamittici appartengono quelli relativamente più ricchi in uranio <sup>(2)</sup>, e dai quali, perciò, sarebbe lecito sperare una più esatta applicazione della formula di Strutt. Quanto ai minerali non metamittici che ad essi si accompagnano, e che sono, per lo più, poverissimi in uranio, è assai probabile che questo elemento sia dovuto per l'appunto ad inclusioni di minerali metamittici. Non bisogna, infatti, dimenticare che i minerali non sono quasi mai puri, e che Doelter <sup>(3)</sup>, per esempio, ha dimostrato che la maggior parte degli zirconi puri non sono radioattivi, e che la radioattività, all'infuori di

(<sup>1</sup>) Così, per esempio, per i minerali studiati da Holmes non è da dimenticare che la galena si rinviene, benchè non frequentemente, nei filoni di pegmatite sienitica della Norvegia meridionale.

(<sup>2</sup>) Dei 14 minerali dai quali Holmes ha calcolato l'età dei filoni di sienite pegmatitica del bacino di Kristiania, per lo meno otto avevano subito la trasformazione metamittica.

(<sup>3</sup>) Tschermak's min. petr. Mitth., 1910, XXIX, 258.

talune rare eccezioni, è presentata soltanto da quegli zirconi che presentano impurezze.

E veniamo, infine, ad una obbiezione che tocca l'essenza stessa del metodo di Boltwood e Strutt. Questo metodo si fonda, evidentemente, sulla ipotesi che il piombo contenuto nei minerali uraniferi sia dovuto esclusivamente alla disintegrazione dell'uranio. In questo caso, è chiaro che il rapporto Pb/U per i minerali di una stessa formazione deve essere indipendente dalla quantità dell'uranio. Ora, Holmes ha accertato che nei minerali dei filoni di pegmatite sienitica del bacino di Kristiania il rapporto Pb/U cresce, all'infuori di alcune eccezioni, al diminuire della percentuale dell'uranio. Questo fatto, che dimostra, e in modo da non ammettere replica, come il piombo non sia tutto dovuto alla disintegrazione dell'uranio, è generale, come risulta dalla semplice ispezione delle tabelle riportate nelle pagine precedenti. Esse mostrano tutte che nei minerali di una stessa formazione il rapporto Pb/U ha, *in complesso*, i suoi valori più bassi nei minerali più ricchi in uranio, senza, però, che esista una relazione semplice e generale tra il contenuto in U ed i valori di Pb/U: le eccezioni assai notevoli al carattere complessivo del fenomeno ne dimostrano maggiormente la irregolarità. Ad ogni modo, queste constatazioni, che dimostrano la indubbia influenza esercitata dal piombo libero nel magma, intaccano fortemente la base stessa del metodo di Boltwood e di Strutt, col quale, quindi, non si può certo sperare di poter calcolare l'età dei minerali e delle rocce del nostro pianeta.

**Mineralogia.** — *Forme nuove del berillo elbano.* Nota di FEDERICO MILLOSEVICH, presentata dal Socio G. STRUEVER.

Nel riordinare, per farne il catalogo descrittivo completo, le ricchissime collezioni Elbane del Museo di Firenze, ho dovuto esaminare ad uno ad uno i numerosi esemplari di berillo provenienti dalle collezioni antiche, dalla collezione Foresi, dalla collezione Roster e da acquisti vari. In tal modo mi fu dato di osservare delle forme di questo minerale non ancora descritte ed altre che sono da ritenersi nuove per la località, cosicchè credo opportuno accennare in questo scritto ai risultati più importanti delle mie ricerche.

E descrivo senz'altro brevemente quei pochi cristalli, che presentano forme nuove per la specie o per la località:

*Cristallo n. 1.* — Num. 414 della collezione Roster, num.  $\frac{3365}{344}$  E del

mio nuovo Catalogo Elbano. Località: Grotta d'Oggi, S. Piero.

Cristallo incolore, limpido, lucente, accompagnato da cristalli di quarzo e di ortoclasio sul granito tormalinifero.

Combinazione osservata:

$\{10\bar{1}0\}$   $\{10\bar{1}1\}$   $\{0001\}$   $\{11\bar{2}1\}$   $\{32\bar{5}5\}$   $\{81\bar{9}1\}$   $\{**\}$  (fig. 1).

Le forme asterisicate sono nuove per il berillo.

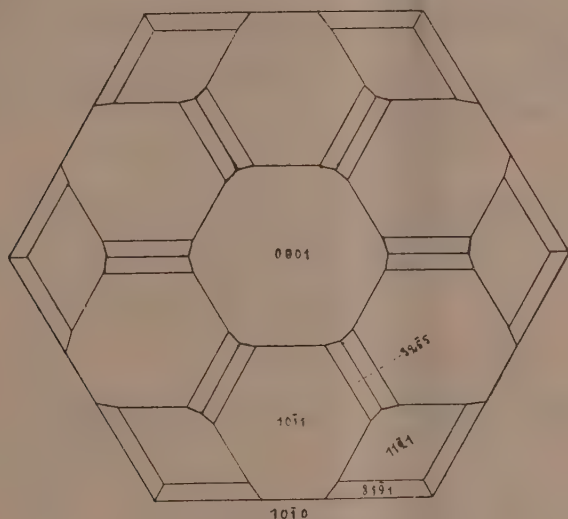


FIG. 1.

L'abito del cristallo è prismatico. La piramide di primo ordine e la base hanno sviluppo presso a poco uguale.

La nuova bipiramide dodecagona  $\{32\bar{5}5\}$  presenta facce piccole, ma lucenti, che si sostituiscono due a due a ciascuna faccia della bipiramide esagona  $\{11\bar{2}2\}$ , forma frequente nel berillo, che qui invece manca del tutto.

Due facce contigue di  $\{32\bar{5}5\}$  sono in zona fra  $(10\bar{1}1)$  e  $(01\bar{1}1)$ .

$(10\bar{1}1):(32\bar{5}5) = \text{media di 6 misure } 11^\circ 20'$  calcolato  $(^1) 11^\circ 30'$

$(32\bar{5}5):(23\bar{5}5) = \text{media di 3 misure } 6^\circ 10'$  calcolato  $5^\circ 54'$

La nuova bipiramide dodecagona  $\{81\bar{9}1\}$  si presenta con due faccettine piane e con buon riflesso. Essa, come tante altre bipiramidi dodecagone del berillo, e fra esse le più comuni, cioè  $\{31\bar{4}1\}$  e  $\{21\bar{3}1\}$ , presenta le sue facce in zona fra quelle del prisma e quelle della bipiramide  $\{11\bar{2}1\}$ . La misura che servì a determinarla è la seguente:

$(10\bar{1}0):(81\bar{9}1) = \text{media di 2 misure } 12^\circ 44' \frac{1}{2}$ ; calcolato  $12^\circ 51' \frac{1}{2}$

Cristallo n. 2. — Num. 415 della collezione Roster, num.  $\frac{3370}{344}$  E del mio nuovo Catalogo Elbano. Località: Le Fate, S. Piero.

(<sup>1</sup>) c = 0,49886 (Kokscharow).

Cristallo limpido, incolore, con albite sul granito tormalinifero.

Combinazione osservata:

$$\{10\bar{1}0\} \{10\bar{1}1\} \{0001\} \{11\bar{2}1\} \{5.5.\bar{1}0.7\}^* \{31\bar{4}1\} \{54\bar{9}9\}^{**} \text{ (fig. 2).}$$

La forma  $\{5.5.\bar{1}0.7\}$  è nuova per l'Elba; la forma  $\{54\bar{9}9\}$  è nuova per la specie.

Anche in questo cristallo le forme predominanti sono il prisma, la piramide fondamentale e la base.

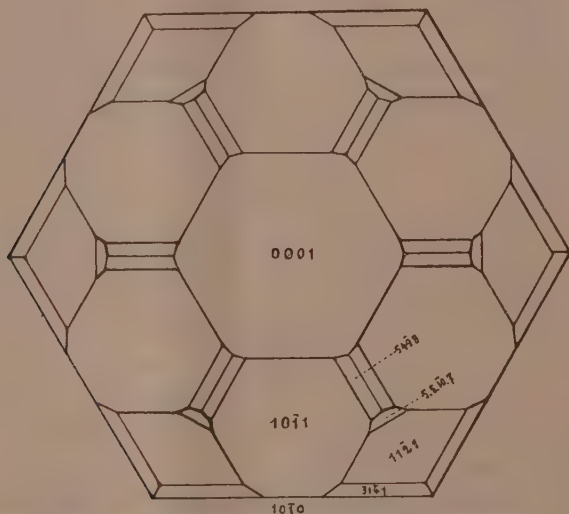


Fig. 2.

Come nel cristallo precedente, due piccole, ma lucenti e perfette faccettine di bipiramide dodecagona sostituiscono ciascuna delle facce della bipiramide esagona  $\{11\bar{2}2\}$ . In questo caso però si tratta di una piramide dodecagona di simbolo diverso, cioè la  $\{54\bar{9}9\}$ , pur essa nuova per la specie. Due facce contigue di essa sono in zona fra  $(10\bar{1}1)$  e  $(01\bar{1}1)$ , e gli angoli che esse formano con queste e fra di loro, sono i seguenti:

$$\begin{aligned} (10\bar{1}1):(54\bar{9}9) &= \text{media di 4 misure } 12^\circ 53' && \text{calcolato } 12^\circ 49' \\ (54\bar{9}9):(45\bar{9}9) &= \text{media di 2 misure } 3^\circ 7' && \text{calcolato } 3^\circ 16' \end{aligned}$$

La forma  $\{5.5.\bar{1}0.7\}$ , nuova per l'Elba, si determina dalle seguenti misure eseguite sulle due sole faccettine piccole, ma abbastanza lucenti, che essa presenta:

$$(11\bar{2}1):(5.5.\bar{1}0.7) = \text{media di 2 misure } 9^\circ 32' \quad \text{calcolato } 9^\circ 27 \frac{1}{2}'$$



Tale forma fu trovata da Des Cloizeaux<sup>(1)</sup> nei cristalli di acqua-marina del Brasile, e da Becker<sup>(2)</sup> nei cristalli del granito di Striegau (Slesia).

*Cristallo n. 3.* — Num. 1375 della collezione Roster, num.  $\frac{3367}{344}$ <sup>E</sup> del mio nuovo Catalogo Elbano. Località: Grotta d'Oggi, S. Piero.  
Cristallo sciolto, limpido, incolore.  
Combinazione osservata:

$$\{10\bar{1}0\} \{10\bar{1}1\} \{0001\} \{11\bar{2}1\} \{54\bar{9}9\}^{**}$$

Le facce di  $\{10\bar{1}1\}$  sono scabre e opache: tutte le altre lucentissime.  
La nuova forma  $\{54\bar{9}9\}$ , osservata già nel cristallo num. 2, diede le seguenti misure:

$$(54\bar{9}9):(45\bar{9}9) = \text{media di 2 misure } 3^{\circ} 6' \quad \text{calcolato } 3^{\circ} 16'$$

*Cristallo n. 4.* — Num. 1462 della collezione Roster, num.  $\frac{3366}{334}$ <sup>E</sup> del mio nuovo Catalogo Elbano. Località: Grotta d'Oggi, S. Piero.

Cristallo sciolto, limpido, incolore, terminato alle due estremità.

Combinazione osservata:

$$\{10\bar{1}0\} \{10\bar{1}1\} \{0001\} \{11\bar{2}1\} \{11\bar{2}2\} \{1.0.\bar{1}.12\} \{1.0.\bar{1}.14\}^{*}$$

L'abito è il più comune, con prevalenza del prisma e della bipiramide  $\{10\bar{1}1\}$ ; tra le facce di questa e la base si trovano, tanto ad una estremità quanto all'altra, sottili faccettine di  $\{1.0.\bar{1}.12\}$  o di  $\{1.0.\bar{1}.14\}$ , o anche di ambedue le forme.

$$(0001):(1.0.\bar{1}.12) = \text{media di 4 misure } 2^{\circ} 40' \quad \text{calcolato } 2^{\circ} 45'$$

$$(0001):(1.0.\bar{1}.14) = \text{media di 5 misure } 2^{\circ} 17' \quad \text{calcolato } 2^{\circ} 21'$$

La forma  $\{1.0.\bar{1}.12\}$  fu già osservata nei cristalli Elbani da G. D'Achiardi<sup>(3)</sup>, mentre la  $\{1.0.\bar{1}.14\}$  è nuova per l'Elba. Essa è citata da Lacroix<sup>(4)</sup> per il berillo dei filoni stanniferi nel granito de La Villeder (Brétagne) e per il berillo di Chanteloube (Plateau Central).

*Cristallo n. 5.* — Num. 1053 della collezione Roster, num.  $\frac{3368}{344}$ <sup>E</sup> del mio catalogo Elbano. Località: Grotta d'Oggi, S. Piero.

Piccolo cristallo sciolto, limpido, incolore, della combinazione  $\{10\bar{1}0\} \{10\bar{1}1\} \{0001\} \{10\bar{1}3\}^{**}$ .

(1) Des Cloizeaux, *Manuel de Minéralogie*, I, 1862, pag. 364.

(2) Becker E., *Brief. Mitth. Zeit. d. Deut. Geol. Gesellschaft*, 19, 1867, 736.

(3) D'Achiardi Giovanni, *Forme cristalline del berillo Elbano*. Proc. verb. Soc. tosc. sc. nat., Pisa, 1904.

(4) Lacroix A., *Minéralogie de la France et de ses colonies*, tome II, 1896-97, pag. 8.

La bipiramide esagona  $\{10\bar{1}3\}$  è nuova per il berillo.

Per ciò che riguarda l'abito cristallografico, si osservi che la base è poco estesa, mentre hanno maggior sviluppo le facce della piramide fondamentale.

Tutti i 6 spigoli che essa forma con la base sono troncati da faccettine abbastanza estese e lucenti, della nuova forma  $\{10\bar{1}3\}$ .

$$(0001):(\bar{1}0\bar{1}3) = \text{media di 6 misure } 11^{\circ} 0' \quad \text{calcolato } 10^{\circ} 52'.$$

*Cristallo n. 6.* — Num. 1372 della collezione Roster, num.  $\frac{3369}{344}$ E del mio nuovo catalogo Elbano. Località: Grotta d'Oggi, S. Piero.  
Bel cristallo sciolto, di color roseo.  
Combinazione osservata:

$$\{10\bar{1}0\} \{10\bar{1}1\} \{0001\} \{11\bar{2}1\} \{1.1.\bar{2}.10\}^{**?}$$

Abito cristallografico comune.

La forma  $\{1.1.\bar{2}.10\}$  si presenta con una sola faccia ben sviluppata, ma non perfettamente piana, di modo che fornisce non una sola immagine, ma parecchie vicine. Collimando un'immagine migliore assai delle altre, si ha:

$$(0001):(1.1.\bar{2}.10) = 6^{\circ} 12'.$$

Collimando invece la parte centrale della fascia luminosa formata dalla serie di immagini sovrapposte, si ha:

$$(0001):(1.1.\bar{2}.10) = 5^{\circ} 20'.$$

Il valore teorico di tale angolo è  $5^{\circ} 42'$ .

Per l'incertezza delle misure e per presentarsi la forma nuova con una faccia soltanto, mi limito a darla solo come incerta.

*Cristallo n. 7.* — Num. 49 della collezione antica, num.  $\frac{3389}{344}$ E del mio nuovo catalogo Elbano. Località: S. Piero, senza maggiore specificazione.

Stupendo, perfettissimo cristallo sciolto, di color roseo.  
Combinazione osservata:

$$\{10\bar{1}0\} \{10\bar{1}1\} \{0001\} \{11\bar{2}1\} \{11\bar{2}2\} \{44\bar{8}9\}^{**}.$$

Il cristallo è terminato alle due estremità. Ad una presenta, oltre alla base, le altre facce piramidali di corona; all'altra il solo piano basale.

Le piramidi  $\{11\bar{2}2\}$  e  $\{44\bar{8}9\}$  si presentano ciascuna con una sola faccia

contigue fra loro. La faccia della nuova forma è estesa e fornisce una buonissima misura, cioè:

$$(0001):(44\bar{8}9) = \text{misurato } 23^{\circ} 53' \quad \text{calcolato } 23^{\circ} 55'.$$

Per questa ragione, ad onta che la nuova forma si presenti con una sola faccia, si può ritenere l'esistenza come sicura.

*Cristallo n. 8.* — Num. 104 della collezione Foresi, num.  $\frac{3454}{344}$  E del mio nuovo catalogo Elbano. Località: S. Ilario, senza maggiore specificazione.

Il cristallo misurato, di color verde chiaro, era impiantato con un altro più piccolo sopra un grosso cristallo di tormalina nera.

Combinazione osservata:

$$\{10\bar{1}0\} \{0001\} \{11\bar{2}1\} \{3\bar{3}\bar{5}5\}^{**} \text{ (fig. 3).}$$

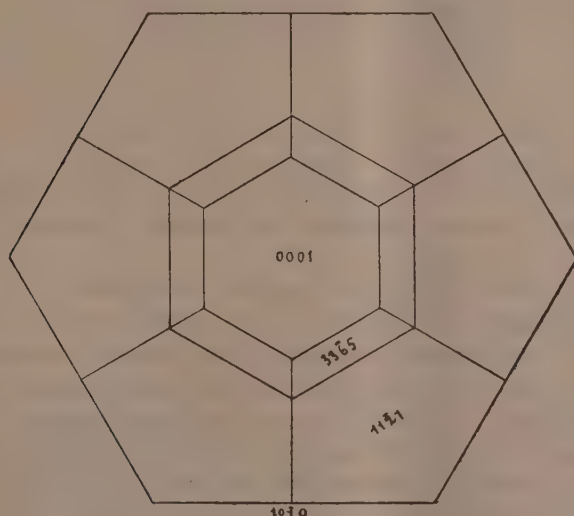


FIG. 3.

L'abito del cristallo è caratterizzato dall'assenza di piramidi di prim'ordine. Bene sviluppate, oltre quelle del prisma, le facce di  $\{11\bar{2}1\}$  e la base.

Subordinata, ma con faccettine piane e lucenti la nuova forma  $\{3\bar{3}\bar{5}5\}$ , che fu determinata in base alle seguenti misure:

$$(0001):(3\bar{3}\bar{5}5) = \text{media di 4 misure } 30^{\circ} 59' \quad \text{calcolato } 31^{\circ} 5'.$$

\* \* \*

In conclusione, all'elenco delle forme del berillo Elbano dato da G. D'Achiardi <sup>(1)</sup> si possono aggiungere, dopo l'esame delle collezioni Elbane di Firenze, le seguenti nuove per la località o per la specie:

bipiramidi di primo ordine

|            |                     |
|------------|---------------------|
| {1013}     | nuova per la specie |
| {1.0.1.14} | " " l'Elba          |

bipiramidi di secondo ordine

|            |                   |
|------------|-------------------|
| {5.5.10.7} | nuova per l'Elba  |
| {3365}     | " " la specie     |
| {4489}     | " " " "           |
| {1.1.2.10} | " " " " (incerta) |

bipiramidi dodecagone

|        |                     |
|--------|---------------------|
| {3255} | nuova per la specie |
| {5499} | " " " "             |
| {8191} | " " " "             |

**Idrologia.** — *Di un criterio idrologico.* Nota di GIOACCHINO DE ANGELIS D'OSSAT, presentata dal Socio R. PIROTTA.

Tanto nei trattati di Idrologia, quanto nei lavori speciali, per dimostrare che le acque di più pozzi o sorgenti — più o meno vicine e con dislivelli poco notevoli — appartengono al medesimo od a diversi veli acquiferi, si trae argomento dal grado idrotimetrico e, con maggiore cautela, dal residuo fisso e dall'analisi chimica: si giudica così unico o diverso il velo dall'identità o dalla differenza che presentano i saggi. A questo modo di ragionare si ricorre specialmente quando le temperature non intervengono ad eliminare i dubbi.

Riuscirebbe lunga, quanto inutile, l'enumerazione degli autori che usano una tal sorta di ragionamento.

Nello studio di alcuni gruppi di pozzi e di varie sorgive, a plurima emergenza, mi sembrò intravedere la fallacia del principio enunciato, od almeno la sua erronea generalizzazione incondizionata. Infatti mi occorre osservare pozzi che sicuramente — per ragioni necessarie di natura geologica ed idraulica — bevevano nello stesso complesso permeabile, per quanto litologicamente differenziato, i quali davano acque con notevoli caratteristiche

(<sup>1</sup>) loc. cit



diverse. Similmente — e questa è ovvia osservazione — si conoscono sorgive minerali di identica origine e di comune percorso sotterraneo, le quali spiccano in più volle, separate solo presso l'emergenza, con profondissime differenze fisiche e chimiche.

Parvemi quindi che una dimostrazione lampante della fallacia di tal genere di argomentazione potesse recare frutti importanti non solo alla conoscenza della verità, ma più alla pratica: essendo un cattivo giudizio causa di errato procedere nella ricerca, nell'apprezzamento e nell'approvvigionamento delle acque, sia potabili che irrigue.

Pervenni così al seguente esperimento.

Con tutte le cantele raccolsi parecchia acqua piovana, e di questa, in quantità uguali, feci pieni sino a due terzi quattro vasi, nei quali avevo messo, in pesi identici, le quattro rocce:

II. *Pozzolana nera* della Marranella, presso Roma.

III. *Sabbia* quarzosa.

IV. *Calcere* pulverulento.

V. *Conglomerato* di Perugia, parte terrosa vagliata a mm. 3.

Di tanto in tanto si rimossero nei vasi le mescolanze. La temperatura dell'ambiente oscillò dai 7° ai 15° C.

Dopo 72 giorni furono recuperate le acque e — previamente filtrate — si sottoposero al saggio idrotimetrico totale, in gradi francesi, e ne fu riconosciuto il residuo solido a 100°. Le stesse ricerche si ripeterono sull'acqua piovana. Ecco i risultati:

| Acqua:                                           | Grado idrotimetrico<br>totale<br>francese | Residuo fisso<br>a 100°.<br>in gr. p. litro |
|--------------------------------------------------|-------------------------------------------|---------------------------------------------|
| I. <i>piovana</i> . . . . .                      | 6°5                                       | 0,056                                       |
| II. <i>nella Pozzolana nera</i> . . . . .        | 15°                                       | 0,276                                       |
| III. <i>nella Sabbia</i> quarzosa . . . . .      | 17°                                       | 0,292                                       |
| IV. <i>nel Calcere</i> pulverulento . . . . .    | 30°                                       | 0,466                                       |
| V. <i>nel Conglomerato</i> di Perugia . . . . .  | 25°                                       | 2,140                                       |
| VI. <i>del V.</i> dopo avere attraversato il III | 11°5                                      | 3,256                                       |

La soluzione idro-alcoolica di sapone, da me stesso preparata, fu preventivamente controllata con cloruro di bario.

I residui solidi furono sagggiati all'acido cloridrico e sottoposti all'esame microscopico, con i seguenti risultati:

I. Per circa metà si sciolse in HCl: il resto prevalentemente sostanza organica.

II. Si sciolse quasi nella totalità.

III. Una quinta parte sola era carbonato di calcio. Nel resto al microscopio, con forti ingrandimenti, si riconobbero rari frammentini di quarzo, frequenti nel complesso colloidale (van Bemmelen).

IV. Tutto carbonato di calcio.

V. Per un terzo come il precedente; il rimanente, solfato idrato di calcio. Al microscopio si riconobbero i tipici cristallini di selenite, la cui natura fu pure chimicamente controllata.

Graficamente i gradi idrotimetrici francesi (punteggiata) delle acque ed i quantitativi di residuo solido (tratteggiata) danno la seguente figura.



Si prese infine un litro d'acqua del campione V e si fece attraversare il III, col quale si era riempito un tubo di vetro di m. 1,75 di lunghezza e col diametro interno di m. 0,02. L'acqua attraversò il cilindro con una velocità corrispondente ad un centimetro per minuti 2 e 36 secondi.

L'acqua raccolta presentò (vedi tabella) un grado idrotimetrico diverso, e cioè 11°,5 (francesi), dimostrando di aver subito un cambiamento. Anche il residuo fisso, a 100°, palesò una sensibile differenza in aumento, risultando per litro pari a gr. 3,256. Gli ultimi dati presentano una nuova e più notevole discordanza di quella che specialmente si rileva dalla figura fra i valori idrotimetrici e quelli del residuo solido. Tale divergenza è ben nota e se ne conoscono infiniti esempi. I residui solidi, in milligrammi, delle due acque romane Marcia e Vergine, con i rispettivi gradi idrotimetrici tedeschi, sono: 286 — 14°,2 e 369 — 10°,3.

Nel quinto residuo solido l'acido cloridrico risvegliò poca effervescenza; il rimanente apparteneva a solfato idrato di calcio, come lo provò l'osservazione microscopica e la reazione al sale di bario.

\* \* \*

Ignorando l'esatta composizione chimica delle rocce e delle acque, ed essendo ancora non ben noti tutti i rapporti che intercedono fra le soluzioni, non si possono discutere tutti i risultati forniti dall'esperienza, la quale però

ha messo fuori di dubbio che l'acqua del campione V, attraversando, pur con relativa fugacità e con limitato spessore, il campione III, ha subito un sensibile cambiamento, sia nel grado idrotimetrico, sia, e più concretamente, nel residuo solido. Che durante l'operazione sia potuta avvenire una concentrazione sensibile del liquido per evaporazione, posso assolutamente escluderlo.

Con la presente esperienza ho voluto rispecchiare una condizione di cose molto frequente in natura lunghe le pianure alluvionali, nelle quali con maggior frequenza sono forati pozzi per attingere alla falda idrica freatica. Supponendo che lo strato impermeabile sostenitore del velo freatico sia esteso e ricoperto di rocce, più o meno permeabili, litologicamente diverse, come avviene nei terreni alluvionali a struttura embriicata, si comprende facilmente che le piovane attraverseranno le diverse rocce sciogliendo differenti quantità di minerali sino all'arrivo del piano sorreggente. I pozzi quindi potranno fornire acque a composizione chimica diversa, per quanto esse facciano pur parte dello stesso velo acquifero.

Poichè le svariate permeabilità delle rocce, il diverso quantitativo di precipitazione ed altre cause possono apportare dislivelli — come, a causa di pendenza dello strato impermeabile, o di erogazioni di qualsiasi specie. ecc., si possono avvviare correnti — ne deriva la possibilità di un rimescolamento delle acque diverse, il quale si potrebbe supporre capace di cancellare, diremo, le eterogeneità o *Schlieren*. In questa però ci soccorre la seconda parte dell'esperienza, la quale ci attesta l'avvenuta novella alterazione nella composizione chimica, quantunque le condizioni fossero le meno favorevoli. Con ciò però non voglio escludere la possibilità di un rimescolamento completo nel caso di tenui diversità litologiche e di molto veloci correnti: condizioni però, che non si verificano troppo soventi in natura.

Finalmente, a derimere qualsiasi possibile obbiezione, ho messo in due vasi cilindrici, comunicanti per circa un decimo della superficie del fondo dei recipienti, acqua distillata e poi, con la sola separazione di un batuffolo di vetro filato, due rocce molto permeabili, e cioè: la pozzolana nera (campione II) e conglomerato perugino (campione V), a volumi uguali. Dopo 22 giorni (temperatura 12°-23° C.) e dopo che i materiali erano stati rimossi tre o quattro volte, senza però disturbare direttamente la superficie di contatto, furono separate le acque e dopo essere state passate al filtro, si saggiarono idrotimetricamente e si portarono a secco i residui solidi, ottenendo i seguenti dati:

| Acqua del vaso<br>comunicante dalla parte | Grado idrotimetrico totale<br>francese | Residuo solido a 100°<br>in gr. per litro |
|-------------------------------------------|----------------------------------------|-------------------------------------------|
| della pozzolana nera (II) .               | 20°                                    | 0,285                                     |
| del conglomerato (V) . . .                | 26°,5                                  | 1,878                                     |

Il confronto dei presenti dati con i precedenti ci attesta un aumento nel

grado idrotimetrico, molto sensibile per il campione II, meno per il V. Rispetto al residuo solido si riscontra un valore quasi uguale al primitivo per il II ed uno alquanto inferiore per il V. I residui solidi si mostrarono pure uguali ai rispettivi precedenti, all'indagine qualitativa e microscopica. Le differenze con i dati precedenti trovano una plausibile spiegazione nella diversità del materiale, della natura dell'acqua e del tempo minore impiegato nell'esperienza. Alla tesi però interessa moltissimo il fatto della forte differenza che intercede fra i saggi del II e del V, quantunque le acque abbiano avuto una superficie comune non indifferente.

Adunque, in tesi generale e per le esperienze descritte, il diverso quantitativo di residuo solido e, più, il diverso grado idrotimetrico totale indicano per loro stessi una *diversità di ambiente e non diversità di falda acquifera*, come generalmente si ritiene. Non a torto quindi scriveva Janet, trattando della cattura e protezione delle acque potabili: *Rien n'est plus variable, au point de vue hydrotimétrique, que certaines nappes souterraines*. Con ciò però non si vuol negare ogni valore alla conoscenza del grado idrotimetrico e della composizione chimica; dacchè essa, coadiuvata dallo studio degli strati geologici, può renderci utili servizi al riconoscimento della provenienza delle acque.

\*  
\* \*

Anche queste ricerche non sono avere di utili conseguenze rispetto ai terreni agrari. È appunto l'acqua piovana che scende sopra le diverse rocce, suscitandovi cambiamenti più o meno sensibili secondo la natura mineralogica e la struttura meccanico-fisica. Ugualmente la piovana opera sopra i terreni agrari, fatta astrazione presentemente dalle sostanze organiche. In essi quindi circoleranno soluzioni diverse in rapporto alle caratteristiche mineralogiche e strutturali. Da questo punto dovrebbero irradiare gli studi che si propongono investigare le concentrazioni delle soluzioni acquose circolanti nei terreni agrari. A tale convincimento pervenni quando mi persuasi che la piovana, opportunamente controllata, meglio di qualsiasi altro liquido proposto, potrebbe rispondere agli uffici di *solvente adatto*. Questa mia veduta riceve una conferma validissima da un fatto, gentilmente comunicatomi da un sagace professore d'agricoltura. Alcune piante che in serra intristivano, mentre erano inaffiate con acqua sorgiva (grad. idrot. fran. 31° 5), si riebbro completamente con l'uso dell'acqua piovana. Altro dato favorevole deriva dal risultato inaspettato delle mie esperienze sulle rocce e le acque della Campagna Romana.

Ciò riporterebbe altresì le cose alla condizione naturale, essendo la piovana locale quella che bagna i terreni agrari. Solo per questa via le analisi meccanico-fisico-chimico-litologiche dei terreni potranno assurgere a qualche valore, e lo studio della solubilità *adatta*, diversa per le singole specie vegetali, s'incamminerà verso la meta con maggiore probabilità di riuscita.



**Cristallografia.** — *Prime osservazioni cristallografiche sul seleniato di cerio tetraidrato* <sup>(1)</sup>. Nota di ARISTIDE ROSATI, presentata dal Socio G. STRUVER.

Come è noto, M. Cingolani <sup>(2)</sup> ottenne il seleniato ceroso tetraidrato  $(\text{Ce}_2(\text{SeO}_4)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O})$  aggiungendo ad una soluzione di nitrato di cerio un eccesso di soluzione concentrata di acido selenico. Nella Nota pubblicata dalla Gazzetta Chimica Italiana egli riferisce che riscaldando a b. m. bollente cominciano dopo poco tempo a depositarsi dalla soluzione calda dei bei cristalli splendenti, prismatici, che si riuniscono a ciuffi, e tendono a sciogliersi nuovamente, se si lascia raffreddare il liquido; occorre quindi raccogliarli filtrando la soluzione a caldo e lavando con acqua calda.

Io ebbi dallo stesso Cingolani molti di questi cristalli splendenti, e di essi già ho fatto cenno nella Nota surriferita del Cingolani; ne parlerò più particolarmente nella presente comunicazione.

I cristalli di  $\text{Ce}_2(\text{SeO}_4)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  sono piccoli, incolori, brillanti; hanno forma di prisma esagonale con una dimensione media di 3 mm. di altezza ed 1 mm. di diametro. Lo studio delle proprietà ottiche a luce parallela li fa ritenere trimetrici, avendosi estinzione retta tanto per le facce parallele alla direzione d'allungamento dei cristalli, quanto per il pinacoide basale. La combinazione è molto semplice:

$$\{001\}, \{010\}, \{110\}$$

e talvolta soltanto:

$$\{001\}, \{110\}.$$

In nessun caso ho potuto trovare la presenza di altre faccette, che rendesse possibile la determinazione completa delle costanti.

Dall'angolo

$$(110):(1\bar{1}0) = 68^\circ 42' \text{ (media di 22 misure)}$$

si ricava il rapporto:

$$a:b = 0,5834:1.$$

La misura dell'angolo  $(110):(010)$  ha dato  $55^\circ 54'$  come media di 9 misure, mentre dal calcolo risulta  $55^\circ 39'$ .

<sup>(1)</sup> Lavoro eseguito nell'Istituto di Mineralogia della R. Università di Roma.

<sup>(2)</sup> M. Cingolani, *Seleniati di cerio*. Gazz. Chim. Ital., annn XXXVIII, parte I.

Le facce sono quasi sempre fortemente striate e corrose, e perciò male si prestano a misure goniometriche.

Una sezione all'incirca parallela a (100), osservata al conoscopio, fa vedere una figura d'interferenza biassica con grande angolo degli assi ottici, il cui piano risulta parallelo a (010). Figure simili, ma più confuse, si osservano anche in sezioni parallele a (001).

Nella speranza che ottenendo in seguito cristalli migliori possa completarne lo studio, aggiungerò che i cristalli del solfato analogo  $Ce_2(SO_4)_3 \cdot 4H_2O$  prodotto per disidratazione del  $Ce_2(SO_4)_3 \cdot 8H_2O$ , come riferisce il Wyrouboff<sup>(1)</sup>, si presentano in forma di aghi fortemente birifrangenti, con estinzione retta e grande angolo degli assi ottici.

Patologia. — *Sulla identità delle Leishmaniosi* <sup>(2)</sup>. (Studio particolareggiato delle condizioni di ambiente in cui si iniziò e si svolse un caso di Kala-Azar). Nota seconda preliminare dei dott. BASILE CARLO, LA CAVA FRANCESCO, VISENTINI ARRIGO, presentata dal Socio B. GRASSI.

Dopo i recenti studi di uno di noi (Basile) <sup>(3)</sup> sulla trasmissione della Leishmaniosi, per consiglio del nostro maestro prof. B. Grassi, abbiamo studiato in una casa dove trovavasi un bambino affetto da Kala-Azar, il complesso delle condizioni di ambiente in cui si era iniziata e si andava svolgendo tale malattia.

L'infermo di cui noi ci occupiamo è Rocca Vincenzo di anni 4 (Vedi Fotografia); esso è stato oggetto di un'altra nostra Nota (*Sopra un caso di Leptomeningite da Leishmania*), alla quale ci riferiamo. Dalla storia clinica si rileva che questo bambino era figlio di contadini, i quali da molti anni abitano una casa spaziosa, salubre, posta in Benestare (presso Bovalino), sopra un colle, ove è circondata da verdi piantagioni; nelle vicinanze è frequentissimo il Bottone d'Oriente e non sono rari i casi di Kala-Azar.

In questa casa notammo la presenza di una cagna adulta, e di due cani giovani (vedi fotografia), tutti e tre molto magri; sulla presenza di questi cani nella casa dell'infermo noi richiamiamo subito l'attenzione, perchè appunto alla cagna è legato un momento importante dell'inizio della malattia del bambino.

Questa cagna trovavasi nella famiglia da oltre sei anni, quindi circa due anni prima che nascesse il bambino. I genitori di questo dichiararono che

<sup>(1)</sup> Z. f. Krist. u. Min., 1902, Bd. XXXII, S. 189.

<sup>(2)</sup> Lavoro eseguito nell'Istituto di Anatomia Comparata della R. Università di Roma.

<sup>(3)</sup> Basile Carlo, Rendiconti Accademia Lincei, 1910-1911.

circa sei mesi prima che il loro figliuolo si ammalasse, la cagna della quale, fino allora, non avevano notato alcun che di insolito, cominciò a dimagrire e rifiutò sovente il cibo. Essi genitori aggiunsero anche, che, altri cani tenuti in casa in quel periodo di tempo, sono morti con sintomi di cachessia. La cagna fu da noi sacrificata: l'esame dei preparati per strisciamento del fegato, della milza e del midollo ha messo in evidenza i parassiti di Leishman.

Con questa nostra ricerca viene accertata l'esistenza della Leishmaniosi nel cane, sulla costa Jonica della Calabria, ove è abbastanza frequente il Kala-Azar, e perciò vien dimostrato sempre più come la Leishmaniosi canina si accompagna alla Leishmaniosi umana; anzi, da quanto abbiamo sopra esposto, parrebbe risultare che in questo caso l'infezione nel cane abbia rappresentato un momento importante nella genesi della malattia del bambino.

Quest'ultimo fatto è da mettere in rapporto con altre osservazioni da noi stessi fatte a Bordonaro (Basile) ed alle isole Eolie (Visentini).

È noto che nel 1909 il Gabbi ha descritto l'esistenza di un focolaio endemico di Kala-Azar a Bordonaro, dove, dal marzo al maggio di quell'anno è stata riscontrata da uno di noi (Basile) una notevole percentuale, di cani infetti da parassiti di Leishman: per ragioni di studio la maggior parte di questi cani fu sacrificata e si è constatato che in tutto il 1910 non è stata dichiarata l'esistenza, in quel paese, di casi di Kala-Azar. Non è privo di interesse il fatto che nell'autunno 1910 è stato possibile trovare (Basile), in Bordonaro, cani con Leishmaniosi, e che nel principio di quest'anno è stato dichiarato dal medico locale dott. Miceiancio l'esistenza in quel paese di un caso di Kala-Azar.

È noto ancora, che a Stromboli (Isole Eolie), fino al 1910 sono stati rinvenuti e descritti dal Gabbi e dalla sua scuola casi di Kala-Azar. Nell'agosto 1910 uno di noi (Visentini) trovandosi colà per ragioni di studio, ha consigliato di distruggere i cani dimagrati: realmente parecchi animali furono sacrificati: tra gli altri quelli che si trovavano nella famiglia ove esisteva allora un caso di Kala-Azar. Recentemente lo stesso Visentini, colà ritornato, ha potuto assodare che appunto dall'agosto del 1910 non si era verificato più alcun nuovo caso di Leishmaniosi umana.

Un altro fatto analogo si sarebbe riscontrato in un'altra delle Isole Eolie, a Salina.

Queste osservazioni, se confermate da altre, avrebbero indiscutibile valore specialmente per la profilassi del Kala-Azar; per ciò stesso affermano con nuovi argomenti l'identità delle Leishmaniosi (nell'uomo e nel cane) almeno nelle regioni Mediterranee.

Ma oltre che ai cani, anche agli insetti che avevano potuto o potevano pungere l'infermo di cui trattiamo, noi abbiamo rivolta la nostra attenzione, e, date le condizioni di ambiente, date le notizie forniteci dai genitori (tutte in conformità di quanto risulta dalle ricerche finora pubblicate dal Basile),

abbiamo creduto necessario scegliere per la nostra ricerca le pulci che si potevano raccattare nelle coltri e nel materasso ove giaceva l'infermo agnizzante.

Queste pulci erano tutte *irritans*; per riconoscerle, noi abbiamo seguito la tecnica sempre adoperata in queste ricerche dal Basile: ogni pulce venne osservata al microscopio semplice <sup>(1)</sup> per riconoscerne la specie. La faticosa ricerca, fatta il 31 maggio su 100 pulci, non mise in evidenza, all'esame microscopico a fresco, la presenza di parassiti flagellati e mobili.

L'indomani però estendemmo la ricerca ad altre 100 pulci ancora, dall'intestino di ognuna delle quali fu allestito un preparato per strisciamento che fu quindi fissato e colorito al Giemsa; in due di esse abbiamo rinvenuto delle tipiche *Leishmanie* piriformi ed allungate (ved. fotomicrogramma).

La nostra ricerca fu portata ancora sulle pulci ectoparassiti dei cani che si trovavano in casa del nostro infermo; anche qui ogni pulce venne dapprima osservata al microscopio semplice, ed appunto per avere adottato questa tecnica, abbiamo potuto stabilire che il 60 % delle pulci raccattate, alla nostra presenza, su quei cani, appartenevano alla specie *irritans*.

Di circa 200 pulci fra *irritans* e *serraticeps* provenienti tutte da questi cani, fu fatto l'esame microscopico, sia a fresco (in soluzione fisiologica), sia con preparati fissati e coloriti al Giemsa; in una di esse pulci appartenente alla specie *irritans*, abbiamo rinvenuto delle *Leishmanie* <sup>(2)</sup>.

Da queste ricerche risulta la conferma di un fatto importante: nel tubo digerente della pulce *irritans* possono vivere le *Leishmanie* <sup>(3)</sup>, le quali come si nota nei fotomicrogrammi, sono perfettamente identiche a quelle che si osservano nelle culture di *Leishmania* di origine umana e di origine canina.

Questo fatto, nel caso attuale, assume uno speciale significato, in quanto che si trattava di pulci *irritans* raccolte sull'uomo e sul cane, in una casa ove esisteva contemporaneamente la *Leishmaniosi* nell'uno e nell'altro.

Già uno di noi (Basile), ha dimostrato con rigorosi esperimenti che la pulce *serraticeps* trasmette la *Leishmaniosi* <sup>(4)</sup> e che in essa si compie il

(1) A questa ricerca noi fummo maggiormente spinti dal fatto che il Basile aveva riscontrato a Bordonaro pulci *serraticeps* fra quelle raccolte nelle coltri e nelle materassi di alcune famiglie che tenevano cani in casa.

(2) Uno di noi (Basile) ha anche riscontrato nel tubo digerente di una pulce *irritans* raccattata assieme a tante altre su cani di Catania (8-16 giugno 1911) la presenza di protozoi aflagellati identici a quelli descritti dal Sangiorgi nella pulce *serraticeps* (Pathologica, 15 gennaio 1911).

(3) Il Basile ha di già riscontrato le *Leishmanie* anche in una pulce *irritans* raccolta assieme a tante altre a Bordonaro nelle masserizie a contatto di un bambino affetto da Kala-Azar. R. Acc. Lincei 18 giugno 1911.

(4) Sangiorgi ritiene d'aver confermato questi rigorosi esperimenti del Basile.

Egli (Reale Accademia di Medicina di Torino; 24 marzo 1911) ha rilevato sulla



ciclo evolutivo dei parassiti di Leishman<sup>(1)</sup>, e noi ricordiamo che lo stesso Basile ha, sin dal novembre 1910, avanzata l'ipotesi che anche la pulce *irritans* possa trasmettere i corpi di Leishman.

Questi ultimi fatti, che noi abbiamo esposto, sono una chiara conferma di questa ipotesi del Basile.

Dal complesso di tutte le nostre Note sulla Leishmaniosi<sup>(2)</sup>, risulta affermata l'identità, almeno nelle regioni mediterranee, di questa infezione nell'uomo e nel cane.

Infatti la Leishmaniosi umana e la canina presentano identica distribuzione geografica (Algeri<sup>(3)</sup>, Calabria, Catania, Grecia, Lisbona, Malta, Messina, Palermo<sup>(4)</sup>, Roma, Tunisi); e sono identiche non solo dal punto di vista etologico (perchè identica è la morfologia e la biologia del parassita sia nell'uomo, e nel cane infetti, sia nelle culture su mezzo N.N.N. ottenute dall'uno e dall'altro), ma anche nel loro decorso clinico (decorso acuto, decorso cronico, guarigione spontanea) e nella sintomatologia che essi presentano (in cui principalmente notiamo oltre al dimagrimento anche i disturbi motori delle estremità).

A ciò si aggiunge che il cane è suscettibile dell'infezione sperimentale da parte del virus umano<sup>(5)</sup>, e che, terapeuticamente, la Leishmaniosi nel

milza di un cane, vissuto per quattro mesi insieme con un cane sperimentalmente infetto di Leishmaniosi e proveniente da Tunisi, dei tipici corpi di Leishman. Su 39 pulci accattate su questo cane (2 mesi prima che venisse sacrificato) in due di esse il Sangiorgi ha notato la presenza di protozoi identici a quelli da lui descritti nelle pulci raccattate su cani di Catania, *delle condizioni dei quali egli non ha potuto avere notizie*. Il Sangiorgi « crede in tal modo di aver dimostrato la *trasmissibilità* da cane a cane della Leishmaniosi ». (Policlinico fasc. 16, Anno 1911).

(<sup>1</sup>) Alvares recentissimamente ha pubblicato alcune notizie preliminari sulla presenza di Leishmanie nelle pulci *serraticeps* raccattate su un cane affetto da Kala-Azar (Medicina contemporanea, 18 giugno 2 luglio 1911). Dato quanto si legge nella descrizione e quanto si osserva nelle fotomicrografie, gentilmente inviate dallo Alvares, le Leishmanie trovate da quest'autore nelle pulci sono identiche a quelle già descritte da uno di noi (Basile).

(<sup>2</sup>) Basile C., Rendiconti Acc. Lincei, 1910-1911; Basile-Visentini, *ibid.*, 23 aprile 1911; La Cava, *ibid.*, 21 maggio 1911,

(<sup>3</sup>) Come ha supposto il Basile sin dal novembre 1910, è stato recentemente segnalato dal Lemaire alla seduta della Società di patologia esotica (giugno 1911) un caso di Kala-Azar in Algeri ove dal Sergent era stata già riscontrata la Leishmaniosi nel cane.

(<sup>4</sup>) Dalle ricerche di Iemma pare che a Palermo esista la Leishmaniosi umana e non la canina. Dato quanto ha precedentemente fatto rilevare uno di noi (Basile, Rend. Acc. Lincei, Nov. 1910), ogni conclusione a questo riguardo è ancora prematura.

(<sup>5</sup>) Notiamo che di fronte ai risultati quasi negativi del Laveran nelle cavia, il Franchini ha recentemente pubblicato (Pathologica, giugno 1911) di aver ottenuto in una giovine cavia un'infezione intensa con forme culturali di Leishmania che ha condotto a morte l'animale. Cogliamo l'occasione per annunciare che Basile e Visentini iniettando in giovani conigli, per via sottocutanea e peritoneale, grandi quantità di culture di Leishmaniosi umana e canina, non hanno ottenuto alcun risultato positivo. Essi stessi, scarificando la

cane resiste all'azione della comune dose massima terapeutica per l'uomo di Salvarsan (un centigrammo per chilogrammo d'animale) così come resiste il parassita del Kala-Azar.

Concludiamo infine, che la Leishmaniosi (umana e canina), almeno nelle regioni Mediterranee, è trasmessa dalla pulce *irritans* e *serraticeps* dal cane all'uomo, dall'uomo all'uomo, dall'uomo al cane, dal cane al cane.

### SPIEGAZIONE DELLA TAVOLA

---

QUADRO I. — L'infermo: Rocca Vincenzo di anni quattro da Benestare presso Bovalino Calabro.

QUADRO II. — La cagna adulta e i due cani giovani presenti il 31 maggio 1911 nella casa dell'infermo.

QUADRO III. — Fig. A: Fotomicrogramma di Leishmanie rinvenute nella pulce *irritans*.  
Fig. B-C: Fotomicrogrammi dei parassiti della Leishmaniosi umana e canina in cultura.

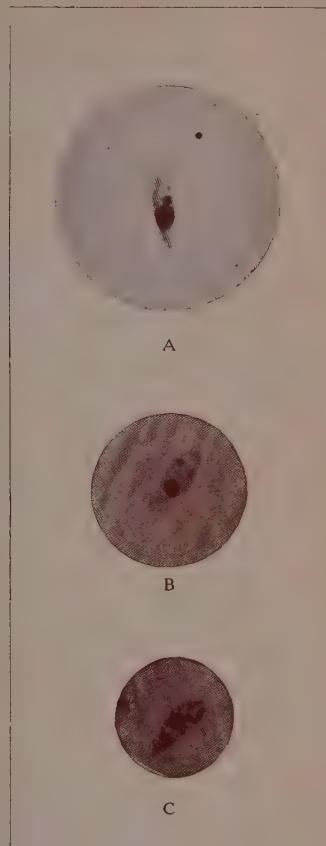
I Fotomicrogrammi sono stati eseguiti dal dott. G. Faure dell'Istituto di Botanica della R. Università di Roma.

---

cornea di giovani conigli e giovani cani e ponendo ripetutamente sulle scarificazioni grandi quantità delle suddette culture non hanno osservato nessun processo flogistico locale. Risultati negativi hanno anche ottenuto in vari esperimenti fatti anche su giovani conigli e giovani cani tendenti ad accertare il passaggio delle forme culturali di Leishmanie attraverso la cute e le mucose.



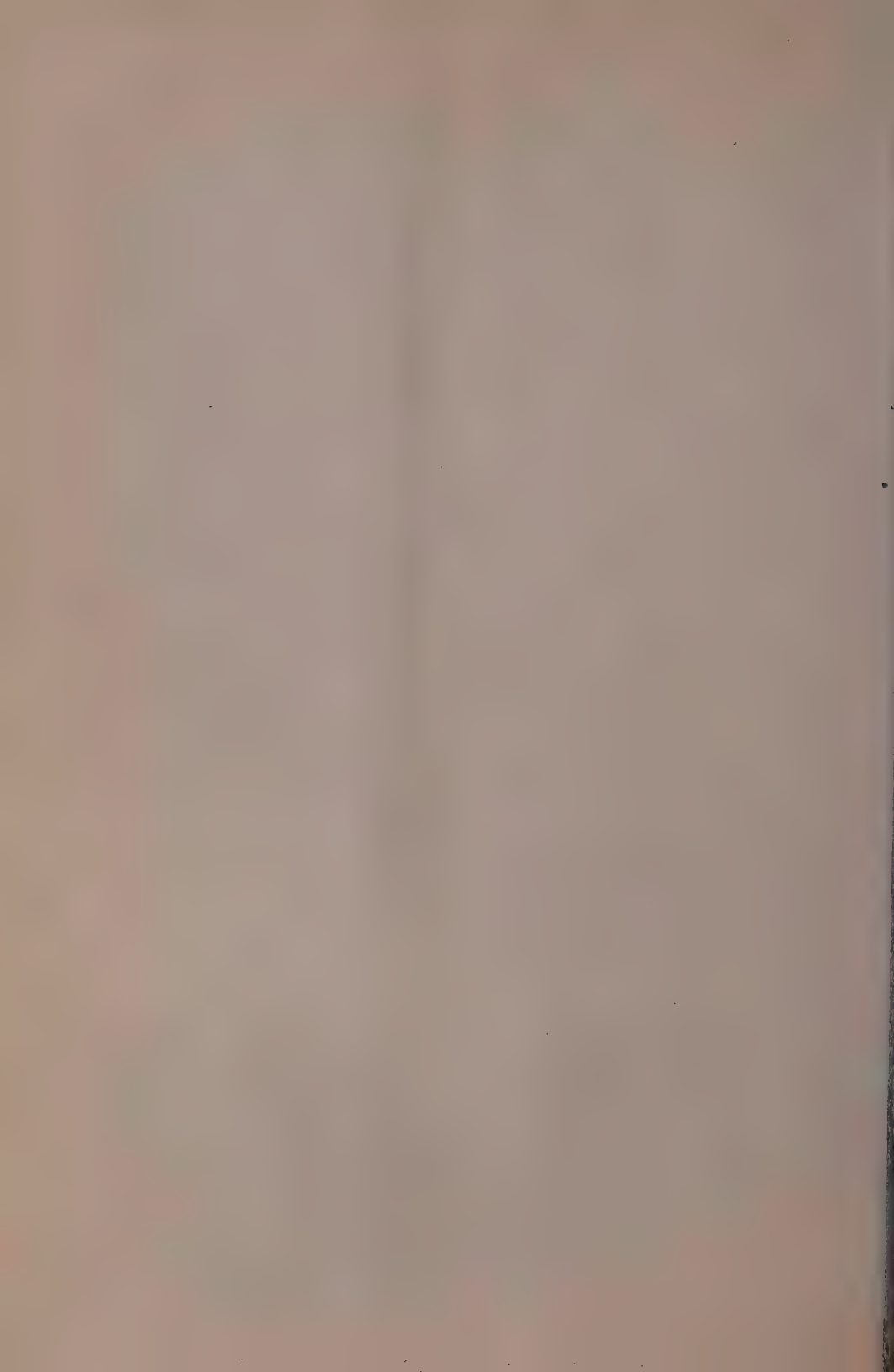
Quadro Primo.



Quadro Terzo.



Quadro Secondo.





Patologia vegetale. — *Ricerche istologiche sopra le viti affette da rachitismo.* Nota di L. PETRI, presentato dal Socio G. CUBONI.

Fra i deperimenti delle viti, che attualmente destano le preoccupazioni dei viticoltori siciliani, i più gravi e i più diffusi sono quelli dovuti a un rachitismo particolare (*Roncel* o *court-noué*) dei portinnesti americani franchi o innestati. Non ostante i lunghi e importanti studi eseguiti anche di recente intorno a simile malattia, la diagnosi ne riesce ancora incerta, giacchè le anomalie morfologiche esterne degli organi aerei rappresentano dei dati diagnostici *relativamente* sicuri solo quando la malattia sia già in uno stadio piuttosto avanzato e quando colpisca delle viti che non attenuino di troppo le deformazioni più caratteristiche. Questa difficoltà nel riconoscere con tutta sicurezza una vite che si trovi all'inizio della malattia ha una conseguenza non trascurabile sul buon andamento della ricostituzione dei vigneti su piede americano. Giacchè avviene spesso che vengano distribuite migliaia e migliaia di talee e di barbatelle che provengono da piante le quali sono allo inizio della malattia e solo apparentemente possono sembrare sane.

Le ricerche che da alcuni anni, per incarico del Ministero di Agricoltura, si eseguiscano intorno al *Roncel*, hanno raggiunto ora, intorno a una tale lacuna, un risultato veramente soddisfacente.

Per mezzo di caratteri istologici particolari è ora possibile stabilire con sicurezza se una vite, che presenta un primo accenno a un indebolimento vegetativo, sia o non sia affetta da *Roncel*. Questi caratteri particolari sono costituiti dalla presenza, negli organi aerei ammalati, di quelle formazioni endocellulari, descritte in istologia vegetale con la parola tedesca di « *Stabbildungen* » [Raatz 1893], scoperte da Sanio fin dal 1863. Si tratta di cordoni solidi, di natura chimica e di struttura simili alle pareti di quelle cellule che essi attraversano sempre in una direzione determinata.

Così si trovano cordoni radiali nei tessuti fibro-vascolari, e longitudinali nell'epidermide dei tralci, delle rachidi dei grappoli; in direzione radiale sono nel parenchima corticale secondario e nella peridermide.

Mi riservo di descrivere dettagliatamente in un'apposita Memoria queste strane formazioni, la loro origine, i loro caratteri morfologici e il loro significato biologico (¹).

(¹) In attesa di questa Memoria dettagliata, credo opportuno dare le seguenti indicazioni nell'interesse di coloro che volessero ricercare le *stabbildungen* nelle viti roncettate.

Per la ricerca nell'epidermide dei tralci verdi basta staccare col bisturi una porzione

Desidero far notare qui che dal punto di vista dell'istologia vegetale alcune questioni riflettenti il modo di formazione delle cellule nel cambio potranno ricevere un notevole contributo di nuovi dati da uno studio delle « *stabbildungen* » delle viti colpite da *Roncet*, per la frequenza con cui queste formazioni vi si trovano. E dal punto di vista della patologia vegetale, queste ultime potranno fornire importanti elementi di raffronto fra malattie di piante diverse, ancora mal note, nelle quali i processi degenerativi dei tessuti sono caratterizzati dalla comparsa di *stabbildungen*.

Sino ad ora le ricerche che ho fatto per stabilire se nella vite queste formazioni anormali si presentassero negli organi aerei affetti da forme di rachitismo che non sieno il *Roncet*, mi hanno dato sempre un risultato negativo, cioè non ho trovato *stabbildungen* nelle viti colpite da « *Mal nero* » nè in quelle deperite per *Dematophora*, nè in quelle rachitiche per *acariosi*, nè in altre con manifesto raccorciamento d'internodi per un intenso attacco di *Dactylopius* o di fillossera o per mancanza di affinità d'innesto <sup>(1)</sup>.

Che le *stabbildungen* si trovino in tutte le viti che sono attaccate da *Roncet* io ho potuto constatarlo con tutta sicurezza facendomi inviare materiale da molte località della Sicilia, del continente e dalla Francia meridionale. A rigor di termini, non costituendo tali anomalie istologiche la causa stessa della malattia, non si possono ritenere quali caratteri specifici del *Roncet*; piuttosto è specifico il complesso dei caratteri con cui si presentano <sup>(2)</sup>.

È noto come sino ad oggi non sia definitivamente chiusa la questione se il *Roncet* delle viti americane non sia da ritenersi identico all'*arricciamento* delle viti europee.

---

sottilissima di questo tessuto dall'internodio basale. Basta limitare l'esame a circa  $\frac{1}{2}$  cm. di superficie, prendendo le singole porzioni d'epidermide da diversi punti. Quando i cordoni sono presenti, si trovano dopo pochi minuti o anche immediatamente.

Per la ricerca nella corteccia secondaria dei tralci, occorre fare delle sezioni trasversali sottili, e lunghe  $\frac{1}{2}$  cm. almeno. I cordoni sono manifesti nel lume degli elementi del libro molle. Sono frequenti quando se ne trovano 1, 2 o 3 e anche più in ciascuna sezione. Sono rarissimi quando su 150 sezioni se ne trovano solo 1 o 2. Nel 1° caso basta un esame di 10 minuti al più; nel 2° occorrono 2-3 ore. L'esame dell'epidermide, essendo più rapido e più facile, è da preferirsi: ma nel caso di risultato negativo occorrerà esaminare la corteccia e anche il legno degl'internodi dei tralci legnosi. Esistono delle zone, anche negli organi più ammalati, che sono prive di *stabbildungen*.

<sup>(1)</sup> Ringrazio vivamente i sigg. Direttori dei RR. Vivai di Asti, Acqui, Marsala, Noto, Vittoria, il Direttore della R. Cantina di Riposto, i Direttori dei consorzi antifillosserici di Marsala, Lecce, Casale Monferrato, Taranto, il dott. H. Faes della Stazione viticola di Losanna e il prof. L. Ravaz per l'invio di numeroso e prezioso materiale di studio.

<sup>(2)</sup> Nelle viti sane non si trovano mai *stabbildungen* nè epidermiche nè corticali. Nel libro molto raramente si notano dei cordoni che attraversano una sola cellula. Nelle viti roncettate invece le *stabbildungen* attraversano numerose cellule.

Le ricerche che ho fatto in proposito hanno dimostrato che la *Barbera riccia*, le viti *rizze* della Sicilia, presentano gli stessi caratteri istologici delle viti americane affette da Roncet. L'identità dell'insieme di questi caratteri presuppone una stessa intima causa perturbatrice, e, a parer mio, è fuor di dubbio che il RONCET o COURT-NOUÈ delle viti americane sia identico all'ARRICCIAMENTO della vite europea.

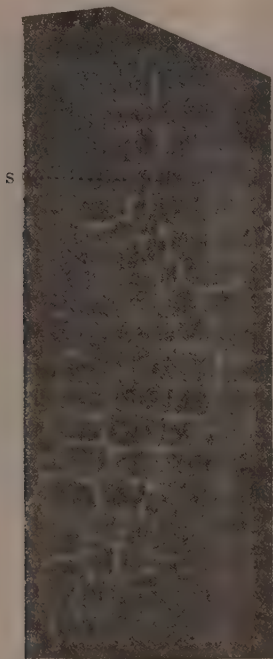


FIG. 1. — *Stabbildungen* (S) in una serie di cellule epidermiche  
(da un tralcio di *Nocera* innestata su *Riparia*).

A tutti i ricercatori delle cause del *Roncet* è mancato sempre il modo di fare uno studio metodico della localizzazione e dell'andamento del processo patogeno nella pianta ammalata, sia questa franca, sia innestata. Ora è certo che esistono a questo proposito molte questioni che è necessario di risolvere prima di accingersi, con qualche probabilità di successo, alla ricerca delle cause patogene.

Così, per es., occorre poter determinare, nei varii casi che si presentano nella pratica, se le anomalie dei tessuti, che sono il primo sintomo apprezzabile della malattia, compariscano prima nella marza o nel soggetto. E se nelle viti franche questi processi degenerativi incomincino dall'alto o dal

basso della pianta. Se in una vite ammalata da qualche tempo queste alterazioni si trovino soltanto nella parte aerea o in quella sotterranea oppure tanto nell'una quanto nell'altra. Se infine la comparsa delle anomalie istologiche nei tralci verdi e nelle foglie debbasi interpretare come autoctona o di origine secondaria, cioè come una conseguenza di alterazioni simili dei tessuti secondari dei tralci più adulti.

È evidente che il poter rispondere con sicurezza a tali questioni rappresenta già un vantaggio anche per le ricerche sulle cause della malattia. I risultati più notevoli che a tal riguardo ho ottenuto, sono i seguenti:

1.° I cordoni (*stabbildungen*) epidermici dei tralci verdi e delle foglie sono di origine secondaria, e così pure le alterazioni di forma di questi ultimi organi. Queste deformazioni sono sempre precedute da alterazioni del cambio dei tralci già lignificati.

2.° Queste alterazioni che si manifestano con la formazione di cordoni nei tessuti fibro-vascolari, rarissimamente nei raggi midollari, si originano, *per la prima volta*, nel tralcio, poco prima di passare allo stato legnoso. Cosicché in una pianta, che è al primo inizio della malattia, compariscono solo i cordoni del libro e del legno nei tralci lignificati o che stanno per lignificare. I cordoni epidermici rappresentano dunque uno stadio di alterazione più avanzata.

3.° Nelle radici a struttura primaria e secondaria non si formano cordoni: solo nelle radici più vecchie si formano nella corteccia e nel legno dopo molto tempo che la pianta è ammalata.

4.° Nelle viti americane franche il primo manifestarsi dei cordoni endocellulari avviene nei tralci più alti e alle base di questi, per propagarsi poi assai rapidamente a tutto il ceppo.

5.° Nelle viti innestate, che si ammalano in posto, il diffondersi dei cordoni nel ceppo è identico a quello che si verifica nelle viti americane franche. Cosicché è la marza che presenta per la prima  $\frac{1}{2}$  sintomi interni della malattia.

6.° Nelle viti innestate nelle quali il soggetto era già ammalato al momento dell'impianto, i cordoni si presentano nella marza sino dal primo anno. Secondo la natura dell'innesto e del vigore di vegetazione del soggetto, la marza può prendere nel primo anno un notevole sviluppo senza presentare deformazioni esteriori, non ostante la formazione di numerosi cordoni epidermici e corticali. Nel secondo anno si ha uno sviluppo stentato o nullo dei germogli da parte della marza, e, al contrario, una formazione abbondante di *rigetti* dal soggetto. Questi *rigetti* di solito non mostrano nè cordoni nè deformazioni, per quanto provengano da un ceppo ammalato. I cordoni corticali però si formeranno all'agostamento. Questo apparente buono stato di salute di questi germogli fa comunemente credere che la malattia in modo



fulmineo abbia colpito la marza sopra un soggetto sanissimo (<sup>1</sup>). La mancata o stentata vegetazione della marza è dovuta solo in parte alla diretta conseguenza del *roncet*. In questo caso, tale conseguenza è complicata da particolari condizioni derivanti dall'innesto: *la marza deperisce come se fra questa e il soggetto non vi fosse più affinità funzionale*. Ciò non avviene quando il *roncet* attacca una pianta innestata che all'inizio dell'impianto era completamente sana (Cfr. n. 5).

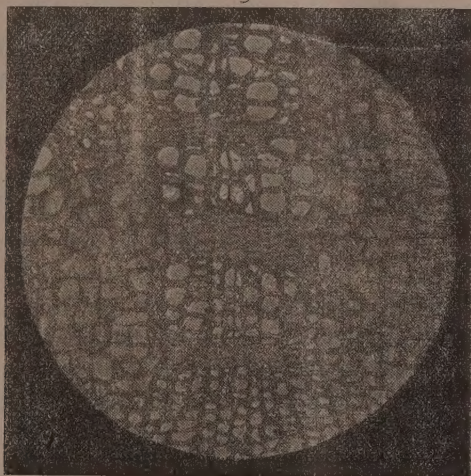


FIG. 2. — *Stabbildungen* nella serie mediana di cellule del libro  
(da un tralcio di un anno di 420 A).

7.° In un tralcio di una pianta già ammalata si presentano quasi sempre i cordoni epidermici anche un anno prima di qualsiasi deformazione visibile ad occhio nudo; in alcuni casi però, quando cioè si tratti di varietà nostrali assai resistenti, di malattia ancora incipiente e quando il vigore vegetativo sia assai elevato, possono mancare i cordoni epidermici. Inevitabilmente però si formano quelli corticali.

8.° La comparsa dei cordoni non è sempre in rapporto diretto con le deformazioni macroscopiche dei tralci e delle foglie. Così i tralci basali dei ceppi ammalati, che si sviluppano tardi e che hanno spesso gl'internodi lunghi e normali, presentano i cordoni nei tessuti fibro-vascolari. E si può per tal modo prevedere senza tema di errare, che nella primavera successiva questi tralci daranno origine a germogli rachitici.

(<sup>1</sup>) È questo il caso più frequente che si verifica nei nuovi impianti eseguiti con legno ammalato, e che ha fatto credere o a una nuova malattia o a uno straordinario aumento di virulenza del *Roncet*.

La formazione di cordoni in questi tralci, che sono lunghi anche 3 o 4 metri, è limitata a  $\frac{1}{5}$  o  $\frac{1}{4}$  nella porzione basale (<sup>1</sup>).

I cordoni epidermici sono più di frequente in rapporto col raccorcimento degl' internodi, come lo sono col fenomeno della *colatura* quando si presentano sulle rachidi dei grappoli. Lo stesso avviene per quanto riguarda la deformazione delle foglie.

9.° La formazione dei cordoni in uno stesso ceppo procede gradatamente, ma rapidamente, dall'alto al basso: e in relazione a questo fatto sta il decrescere del vigore vegetativo che negli ultimi stadi della malattia resta confinato nelle radici più grosse che danno origine agli ultimi polloni. Quando i cordoni si formano anche in queste ultime, poco dopo la pianta cessa di vegetare.

Da quanto precede risulta che il *Roncet* o *Court-noué* non è una malattia esclusiva delle viti americane. Si tratta di una forma di rachitismo progressivo, contro la quale non è immune la vite europea. Fra le sue numerose varietà coltivate, alcune sono anzi assai sensibili al *Roncet* (<sup>2</sup>); le viti americane, specie pure e ibridi, sono, a quanto sembra, attaccate con estrema facilità. È quindi molto probabile che la marza ammalata possa comunicare la malattia al soggetto, secondo l'opinione di Ravaz. A questo riguardo sarà bene che numerose esperienze definiscano la questione, perchè, oggi, di marze ammalate in Sicilia si fa, senza volerlo, larghissimo uso.

Dalle ricerche eseguite sino ad ora, risulta che una vite americana franca o innestata può ammalarsi *in posto* dal 6° al 10° anno d'impianto, e in alcuni casi anche più oltre. Le viti nostrali sono molto più resistenti e si ammalano oltre i 20 anni. Non ho fatto ricerche in proposito sulla *Barbera*.

In attesa di trovare un mezzo preventivo efficace contro il *Roncet*, l'unico provvedimento da prendersi attualmente è la scrupolosa scelta del materiale d'impianto, facendo una severa selezione delle piante madri dei vivai.

Il *roncet* che si sviluppa in modo autoctono nei vigneti ricostituiti, riduce il periodo di produttività a 15-17 anni circa (<sup>3</sup>); ora è evidente che ciò è preferibile alle rapide e disastrose conseguenze di un impianto fatto con legno ammalato.

La constatazione della presenza di caratteri istologici particolari nelle viti roncetate suggerisce una serie di estese ricerche comparative, dalle quali è probabile possano derivare dei risultati che abbiano un interesse veramente pratico per la odierna viticoltura.

(<sup>1</sup>) Sono questi tralci tardivi e apparentemente sani che servono a fare talee da piante madri affette da un *Roncet* incipiente.

(<sup>2</sup>) Per ora ho notato in Sicilia il *Catanese*, il *Pignatello*, il *Calabrese*, l'*Albanello*, che dimostrano ancora meglio la loro poca resistenza al *Roncet* quando sono innestati su piede americano.

(<sup>3</sup>) Quando si tratta di varietà poco sensibili alle cause di *colatura*.



**Patologia vegetale.** — *Batteriosi della « Vanilla Planifolia »* Andr. (*Bacterium Briosianum* n. sp.) <sup>(1)</sup>. Nota preliminare del dott. G. L. PAVARINO, presentata dal Socio G. BRIOSI.

Questa orchidea, coltivata nelle serre dell'Orto Botanico di Pavia, è fortemente attaccata da una malattia parassitaria che si propaga a tutte le parti della pianta.

Detta malattia comincia con piccole macchie irregolari di color piceo, senza alone e senza contorno. Queste macchie, dapprima rilevate e limitate ad una delle pagine fogliari, invadono in seguito tutto il mesofillo e diventano visibili anche nella pagina opposta.

Invecchiando, le macchie si allargano decolorandosi al centro, dove avviene la disgregazione e perforazione del lembo fogliare.

La malattia, che attacca le foglie specialmente nella pagina inferiore e nel picciolo, si estende anche ai rami, sui quali si manifesta un po' diversamente, con formazione cioè di macchie più irregolari, e generalmente allungate nel senso dell'asse. Alcune però conservano la forma delle macchie fogliari e si decolorano parimente al centro con distruzione parziale del tessuto; altre invece si allungano più irregolarmente nel senso dell'asse, formando lividure depresse e sfumate ai margini. Il decorso della malattia è rapido; le foglie colpite nel picciuolo ingialliscono e si disseccano, e la necrosi, che si manifesta prima sugli internodi, progredisce avvolgendo l'intero ramo che annerisce e muore.

*Caratteri anatomo-patologici.* — Facendo una sezione della foglia in corrispondenza della macchia, si osserva che le cellule confinanti col tessuto eroso sono ipertrofiche, necrotizzate e vuote di protoplasma, mentre le successive, verso il tessuto sano, presentano ancora tracce di protoplasma alterato e qualche granulo di amido. Specialmente in queste cellule si osservano numerosi microrganismi mobili.

Analogamente si osserva la necrotizzazione del parenchima corticale del ramo, dove le cellule sono ipertrofiche, vuote, oppure con residui di protoplasma alterato.

Cosicchè l'attività del microrganismo si riassume nella distruzione del protoplasma e nella necrotizzazione, più o meno marcata, delle pareti cellulari.

<sup>(1)</sup> Questo lavoro fu eseguito nell'Istituto Botanico di Pavia, e verrà pubblicato in esteso, illustrandolo con figure, negli Atti dell'Istituto medesimo.

Per procedere all'isolamento dei microrganismi, ho cominciato a lavare le foglie ed i rami prima con acqua e sapone, indi con soluzione di sublimato corrosivo, acqua distillata sterile, alcool ed etere.

Con strumenti sterili ho tagliato pezzetti di foglia e di ramo, e con essi ho fatto delle seminagioni in brodo agar e gelatina.

*Aspetto microscopico e colorabilità.* — Il microrganismo si presenta sotto forma di bastoncini assai piccoli, e cioè della lunghezza di  $\mu$  1-2 e dello spessore di  $\mu$  0,5-0,8, senza disposizione speciale.

Si colora bene con tutti i colori basici di anilina anche a freddo e specialmente col violetto di genziana sciolto in acqua di anilina.

Gram negativo.

*Comportamento rispetto alla temperatura ed ai terreni nutritivi.* — Si sviluppa rapidamente a temperatura ambiente nei diversi mezzi nutritivi, ma cresce meglio in presenza di ossigeno.

*Striscio in agar.* — Si forma una patina abbondante, succosa, lucente, a bordi irregolari ed a riflessi verdognoli.

*Infissione in agar.* — Si ha sviluppo rigoglioso e degradante su tutta la superficie libera dell'agar, e formazione di patina rilevata e di color biancastro.

Il fittone presenta nel centro uno sviluppo più intenso, ed alla periferia una nubecola irregolare dentellata.

*Infissione in gelatina.* — In questo mezzo lo sviluppo è così rapido da formare una coppa di fusione già visibile in 24 ore e che progredisce fluidificando in due o tre giorni la maggior parte della gelatina.

In fondo alla zona di fusione si forma un abbondante deposito biancastro che si solleva agitando il tubo, con intorbidamento del materiale fuso.

*Coltura in brodo.* — Si ha sviluppo rigoglioso con formazione di sottile pellicola superficiale la quale si distacca producendo un lieve intorbidamento.

Col progredire dell'età della coltura, si forma un deposito fioccoso biancastro nel fondo del tubo, mentre il liquido assume una bella colorazione verde.

*Riproduzione artificiale della malattia.* — Per dimostrare l'azione patogenica del microrganismo, ho cercato di infettare le foglie ed i rami sani, bagnando le parti con brodo di coltura pura e cercando di facilitare l'infezione con ferite (adoperando un coltello sterilizzato); ma soltanto in seguito ad inoculazioni sotto-epidermiche sono riuscito a riprodurre la malattia con le stesse alterazioni sviluppatesi per infezione naturale.

Comunque, non vi ha dubbio trattarsi del microrganismo specifico della malattia descritta, microrganismo che deve ritenersi come una specie distinta e nuova e che io denomino *Bacterium Briosianum* n. sp., dedicandolo al chiarissimo prof. G. Briosi, direttore dell'Istituto Botanico di Pavia.